

Глава 4

Миграция химических элементов в водной среде

4.1 Факторы миграции

Миграцией химических элементов называют комплекс процессов, вызывающих их перемещение в различных оболочках Земли, с рассеянием на одних участках и концентрацией на других. Перемещение атомов связано со стремлением систем к энергетическому равновесию и направлено в сторону образования веществ с наименьшим запасом свободной энергии. Нормой распространения отдельного элемента в данной геосфере является кларк (среднее содержание). В ходе миграции совершается отклонение концентраций элемента от кларка то в сторону рассеяния, то в сторону накопления.

Миграция химических элементов обусловлена большим числом факторов. Главным образом она зависит от строения атомов и их соединений, но также очень важную роль играют параметры среды, в которых происходит миграция элемента. Факторы миграции принято разделять на внутренние и внешние, что достаточно условно, т.к. обе группы факторов всегда действуют одновременно.

К *внутренним факторам* миграции относятся свойства электронной связи атома, размер иона, химические свойства соединений, энергетические свойства ионов, гравитационные и радиоактивные свойства атомов. В верхних частях земной коры большинство элементов находится в виде химических соединений, поэтому химические свойства этих соединений являются определяющими в миграции.

Под *внешними факторами* понимают параметры, характеризующие среду, в которой перемещаются химические элементы. В общем случае среды могут быть представлены магматическими расплавами, твердыми, жидкими и газообразными телами, но в гидрогеохимии рассматриваются в основном вопросы миграции в водной среде. Основными параметрами водной среды являются концентрация водного раствора, величины pH-Eh, температура и давление. Роль этих параметров была рассмотрена в предыдущих главах.

4.2 Миграционные формы химических элементов в подземных водах

В подземных водах один и тот же элемент может существовать в различных формах, в различных химических соединениях. Разные соединения одного и того же элемента имеют различные термодинамические, физико-химические и гидрогеодинамические параметры (свободная энергия, коэффициент диффузии и др.). Поэтому процессы миграции элементов

невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная их миграционных форм в подземных водах с различным химическим составом.

Также миграционные формы элементов необходимо знать для правильных гидрогеохимических прогнозов, для решения задач гидрогеохимии. Так, уравнения закона действующих масс, которые лежат в основе всех гидрохимических расчетов, выражены через активности индивидуальных веществ. Но только в очень разбавленных растворах, с минерализацией $< 0,2-0,3$ г/дм³, концентрации веществ близки к их активностям. Использование в различных расчетах аналитически определенных концентраций элемента, часто представляющих собой сумму концентраций многих его форм существования, может привести к грубым ошибкам, потому что чем выше заряд иона и минерализация воды, тем больше концентрация свободных, т.е. не связанных в комплексные соединения, ионов отличается от аналитической концентрации. Например, для Fe^{3+} это различие обычно достигает многих порядков.

Химические элементы в подземных водах могут находиться в виде взвеси, коллоидов и в истинно растворенном состоянии. К взвесям относятся частицы, имеющие размер более 10^{-5} см. В коллоидных растворах частицы представлены молекулярными агрегатами и отдельными крупными молекулами высокомолекулярных веществ, размером $10^{-5}-10^{-7}$ см. В истинных растворах размер растворенных частиц, присутствующих в молекулярной или ионной форме, соизмерим с размером молекул растворителя, для воды это меньше 10^{-7} см.

Взвеси практически отсутствуют в подземных водах. Они могут быть только в поверхностных водах и в прифильтрационных зонах скважин. Коллоиды в подземных водах играют также подчиненную роль, т.к. становятся неустойчивыми при увеличении минерализации подземных вод. Однако для некоторых микроэлементов миграция в виде коллоидов является преобладающей. Это соединения *Si, Al, Mn, Fe, Ti, Mo, Cu, Zn, V, Pb* и некоторых других элементов. Некоторые элементы образуют также коллоидные формы в комплексных соединениях с органическими веществами гумусового происхождения.

Таким образом, преобладающая форма миграции элементов в подземных водах – это в виде *истинно растворенных форм*.

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

К *простым* относятся такие формы, составляющие которых не могут существовать в растворе отдельно. Например, анион SO_4^{2-} , не диссоциирует на составляющие его ионы. К этой же группе относятся простые ионы, как положительно (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.), так и отрицательно (Cl^- , Br^- и др.) заряженные, а также недиссоциирующие молекулы (CH_4 , O_2 , H_2 и др.)

Комплексные соединения – это форма образования ассоциаций двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. Так, например, в подземных водах кальций образует следующие комплексные соединения: $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $CaSO_4^0$, $Ca(SO_4)_2^-$, $CaCl^+$

Вероятные миграционные свойства элементов определяются их физико-химическими показателями, наиболее важными из которых являются ионный потенциал (отношение заряда иона к величине его ионного радиуса), электроотрицательность, характеризующая силовое поле атомного ядра, и валентность, проявляемую данным атомом в соединении.

Исходя из значений этих величин, все химические элементы по их вероятным миграционным формам в подземных водах делятся на следующие три группы (по С.Р. Крайнову):

1. *Катионногенные элементы*, с электроотрицательностью менее 600 кДж/моль, образующие большие положительно заряженные ионы с низким зарядом (*Li, K, Na, Ca, Sr* и др.). В водных растворах они чаще всего образуют простые катионы – Me^{n+}

2. *Элементы-комплексообразователи* (*Fe, Mn, Cu* и др), с электроотрицательностью 600-1100 кДж/моль, которые характеризуются низкой растворимостью своих гидроксидов, но способны к образованию многочисленных хорошо растворимых комплексных соединений с ведущими катионами подземных вод. Эти комплексные соединения в подземных водах могут иметь, как положительный, так и отрицательный заряд.

3. *Анионогенные элементы*, с электроотрицательностью более 1100 кДж/моль, которые в своих высших валентностях образуют небольшие высокозаряженные анионы: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и др.

Деление элементов на три группы можно рассматривать только в вероятностном плане, характеризующем общую тенденцию. Гидрохимические условия (химический состав подземных вод, Eh-pH состояния и др.) могут вносить значительные коррективы в вероятные состояния элементов. Например, при высоких концентрациях хлора, характерных для глубоких рассолов, значительная часть катионногенных элементов может образовывать комплексные соединения типа $MeCl_n$ с хлором, в то время как в маломинерализованных водах присутствуют только их простые катионы. Элементы переменной валентности при разных степенях окисления образует различные миграционные формы. Так, закисное железо (Fe^{2+}), преимущественно образует простую катионную форму, окисное железо (Fe^{3+}), мигрирует в виде комплексных органо-минеральных соединений. Также различная величина pH раствора влияет на миграционные формы элементов. Например, многие элементы-комплексообразователи (*Zn, Cu, Pb, Ni*) в кислых водах ($pH < 5-6$) мигрируют в виде простых

катионов, в нейтральных и щелочных водах – в виде отрицательно заряженных или нейтральных комплексных соединений.

Таким образом, в маломинерализованных водах макрокомпоненты мигрируют в истинно растворенном виде, образуя простые формы (недиссоциирующие ионы). Микрокомпоненты могут мигрировать во всех трех состояниях. Так, Li , Rb , I , Br – мигрируют в виде простых ионов; Fe , Mn , Hg , Cu и др. – преимущественно в виде комплексных органо-минеральных соединений; W , U , P и др. мигрируют в виде высокозаряженных анионов: HWO_4^- , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $H_2PO_4^-$

Миграционные формы элементов в подземных водах устанавливаются расчетными и экспериментальными методами. Расчеты основаны на принципах химической термодинамики. С их помощью вычисляют количественные соотношения между вероятными для вод данного химического состава формами элементов. Такие расчеты делятся на два основных типа:

- а) нахождение равновесного состояния всего многокомпонентного водного раствора;
- б) расчет форм одного химического элемента в ограниченной несколькими компонентами системе.

Первый сложный тип расчетов выполняется по специальным компьютерным программам. Второй вид расчетов можно осуществить вручную, используя положение, что количественные соотношения между присутствующими в подземных водах формами какого-либо элемента-комплексобразователя зависят, с одной стороны, от констант нестойкости (или устойчивости) комплексных соединений, а с другой – от концентрации лигандов. Этот расчет сводится к совместному решению системы уравнений материального баланса и закона действующих масс. Этот расчет приблизительный и недостаточно точный, т.к. осуществляется для упрощенной геохимической системы с одним-тремя основными лигандами, и не учитывает остальные возможные реакции комплексообразования.

По отношению к миграции в гидрохимии различают два типа веществ: консервативные и неконсервативные.

Консервативные вещества практически не участвуют во взаимодействиях с веществом самих подземных вод и веществом пород. К таким веществам относятся Cl^- , Br^- , Na^+ , NO_3^- (при высоких значениях Eh), некоторые органические вещества. Фронт движения этих веществ в подземных водах согласуется с фронтом движения самого растворителя, поэтому для прогноза их распространения в подземных водах можно использовать транспортные модели, не учитывающие взаимодействия веществ с породами и прочие

возможные изменения концентраций элементов при изменении параметров гидрохимических систем.

Неконсервативные вещества, к которым относится большинство растворенных компонентов подземных вод. Их концентрации и распределение в водах обусловлены взаимодействиями с самим веществом подземных вод и с вмещающими породами, а для элементов с переменной валентностью определяются еще окислительно-восстановительными условиями среды. В случае таких взаимодействий, движение растворенных веществ не соответствует фронту движения растворителя – он преломляется и искажается. Применение к таким веществам транспортных моделей, не учитывающих геохимические взаимодействия, обычно завершается недостоверным прогнозом.

Консервативность или неконсервативность химических веществ не всегда абсолютна, она проявляется в зависимости от геохимических условий среды, в которой осуществляется миграция. Например, F^- в HCO_3 - Ca водах – неконсервативный компонент, он может взаимодействовать с Ca^{+2} и образовывать твердую фазу CaF_2 , но в HCO_3 – Na водах это уже консервативный компонент, т.к. фторид натрия (NaF) хорошо растворимое соединение.

4.3 Геохимические барьеры

4.3.1 Общие сведения

Весьма важным для понимания процессов миграции химических элементов в водной среде является понятие «геохимический барьер». В процессе миграции при изменении гидрохимических условий вода может терять растворенные вещества в результате перехода их в твердую или газообразную фазы. Наиболее интенсивно эти процессы протекают на геохимических барьерах, понятие о которых сформулировано А.И. Перельманом. Он же предложил и их первую классификацию.

Геохимический барьер – это зона, в которой на коротком расстоянии происходит резкая смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов, что вызывает осаждение этих элементов в твердую фазу или переход в газообразное состояние. Таким образом, геохимический барьер – это зона, где происходит концентрирование каких-либо элементов или рассеяние, если образуется газ (например, N_2 из NO_3^-). А миграция элементов – это прохождение геохимических барьеров.

Количественная характеристика барьеров осуществляется при помощи параметра контрастность. *Контрастность барьера* – это отношение величин геохимических

показателей до и после барьера. Чем больше контрастность барьера, тем интенсивнее накопление компонента на барьере.

Степень концентрации компонентов на геохимическом барьере можно охарактеризовать также через *кларк концентрации (КК)*. Кларк концентрации – это отношение содержания элемента в данной геохимической системе (минерале, породе и т.д.) к кларку литосферы или её части. Если *КК* элемента в породах изучаемого участка равен 1, то концентрация его считается нормальной (фоновой), если >1 – положительно аномальной, если <1 – отрицательно аномальной. Геохимические барьеры по степени концентрации компонентов можно разделить на интенсивно концентрирующие ($C_k > 10KK$) и концентрирующие ($10KK > C_k > 1KK$).

Механизм процессов на геохимических барьерах имеет электрохимическую природу, благодаря которой физико-химические условия и параметры водной миграции меняются скачкообразно. Это, прежде всего, относится к окисляемости элементов, их валентности, величине ионного радиуса и способности к комплексообразованию.

Геохимические барьеры возникают не только на границе разных фаз, но и в гомогенной среде при изменении *Eh-pH* условий, изменении концентраций отдельных компонентов и проч. Изменение концентраций химических элементов на геохимических барьерах и выпадение некоторых соединений в осадок лежит в основе рудообразующей деятельности подземных вод, а также их способности к самоочищению. Участки геохимических барьеров могут возникать не только в естественных условиях, но и в результате специальных инженерно-технических мероприятий, направленных на управление качеством подземных вод.

4.3.2 Виды геохимических барьеров.

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

I. Механический барьер. Сущность его сводится к смене энергичной миграции более спокойным перемещением, вследствие уменьшения скорости движения воды. Механические барьеры важны для миграции взвесей и для подземных вод не играют существенной роли, т.к. перемещение элементов в виде взвесей для подземных вод не характерно. Но, все же, такой барьер может проявляться на участках резкого замедления скорости воды, т.к. замедление перемещения активизирует процесс кристаллизации, благоприятствуя образованию точек («зародышей») кристаллизации. Пример механического барьера – пруды-отстойники.

II. Биохимический барьер. Определяется деятельностью микроорганизмов, многие из которых способны накапливать в своем теле различные элементы. Примером могут служить колонии микробов, концентрирующих серу (серобактерии), железо (железобактерии) и др. Кроме того, на участках скопления бактерий, изменяющих окислительно-восстановительные условия среды, образуются гидрохимические барьеры. Из них типичными являются: восстановительный барьер, на котором происходит осаждение соединений урана (при переходе более растворимой окисленной формы в менее растворимую восстановленную) и окислительный барьер, на котором происходит выделение элементарной серы при поступлении сероводородных вод в зоны развития аэробных тионовых бактерий (см. реакцию 3.31)

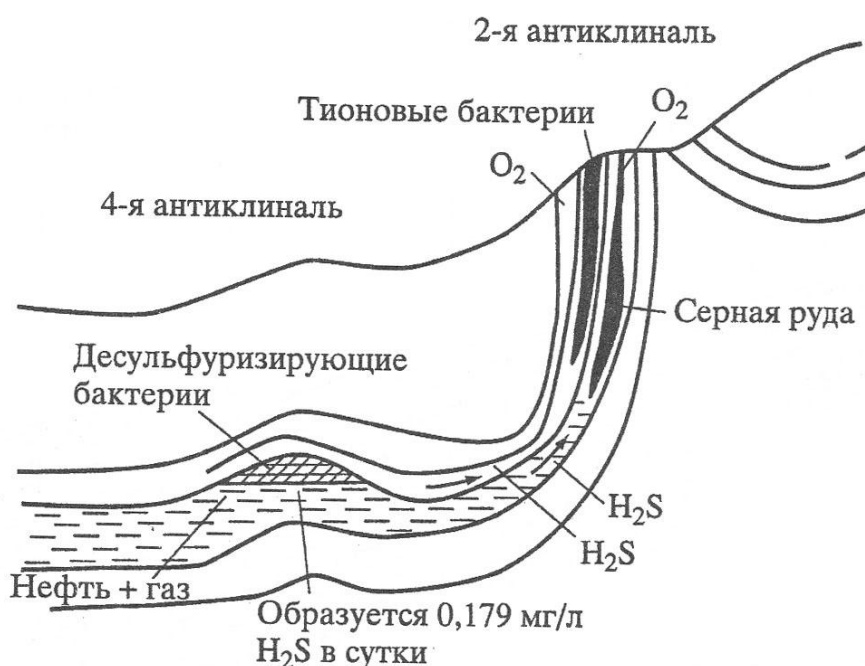


Рис. 4.1. Схема образования эпигенетического серного месторождения Шор-Су.

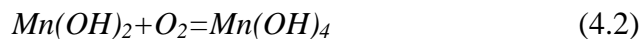
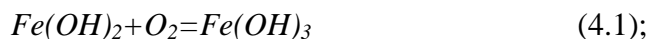
На рис. 4.1 показано образование месторождения элементарной серы («серная шляпа» нефтяного месторождения), формирующегося в зоне смены восстановительных условий окислительными, т.е. при смешении вод, содержащих растворенный H_2S и просачивающихся сверху поверхностных вод, содержащих растворенный O_2 .

Также можно привести пример восстановления нитратов, с образованием газообразного азота в зонах жизнедеятельности денитрифицирующих бактерий (см. реакцию 3.34). Этот биохимический барьер препятствует распространению нитратного загрязнения.

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

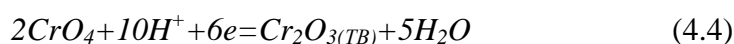
Окислительный (кислородный) барьер – выражается в смене восстановительных условий окислительными. При этом снижается миграционная активность ряда элементов с переменной валентностью, а именно таких, для которых окисленная форма является менее растворимой, чем восстановленная.

Например:



Окислительный барьер имеет наибольшее значение для выведения в твердую фазу соединений *Fe, Mn, S, Se*. Таким типичным барьером является выход глубинных вод на поверхность, т.е. переход вод не содержащих O_2 в контакт с атмосферой или с водами, содержащими кислород. Такой же барьер существует в месте смешения болотных и речных вод, бескислородных (свалочных) вод и поверхностных и т.д.

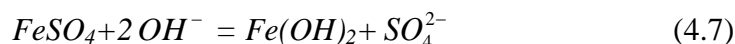
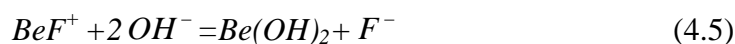
Восстановительный барьер – возникает при смене окислительных условий восстановительными. Это обычно происходит, когда кислородсодержащие воды встречают на своем пути сероводород (сульфидный барьер), вследствие чего в осадок выпадают плохо растворимые сульфиды многих металлов: *Fe, V, Zn, Cu, Pb, As, Hg* и др.



Такой барьер возникает при просачивании поверхностных вод в более глубокие горизонты, на границе песчаных и органо-глинистых пород. Он наблюдается даже в водах поверхностных водоемов на контакте с придонным иловым слоем, в котором идет образование H_2S . Спускающиеся сверху воды, содержащие гидроксиды металлов (железа, прежде всего), попадают в среду, содержащую сероводород (разложение органических остатков и сульфаторедукция) и выпадают в виде сульфидов.

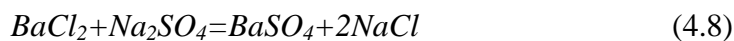
Щелочной барьер – возникает на участках резкой смены кислых вод нейтральными или слабощелочными, т.е. действует при увеличении рН среды.

Действию щелочного барьера подвержены многие элементы-комплексобразователи, являющиеся одновременно элементами-гидролизатами (*Fe, Mn, Hg, Be*), т.е. такие элементы, соли которых подвергаются гидролизу. Причина в том, что *ПП* многих гидроксидных соединений этих элементов минимальны. Миграция большинства перечисленных элементов в подземных водах осуществляется в виде разнообразных комплексных соединений (с F^- , ΦK , GK и др.). Комплексообразование защищает эти элементы от процессов гидролиза, но полностью предохранить не может. Типичные схемы гидролитического осаждения элементов:



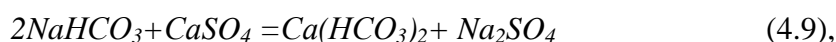
Примером такого барьера может служить смешение щелочных морских и термальных кислых вод, смешение кислых рудничных вод с поверхностными водами, болотных вод и речных и т.д.

Сульфатный и карбонатный барьеры – образуются в местах встречи сульфатных и карбонатных вод с водами, содержащими значительные количества элементов, имеющих минимальные значения растворимости карбонатных и сульфатных солей, например, *Ba*, *Sr*, *Ca*, например:



Приведенный пример типичен для случая техногенного смешения глубоких пластовых вод, содержащих *BaCl_2*, с сульфатсодержащими пресными поверхностными водами, закачиваемыми в водоносные горизонты нефтяных месторождений при разработке. В результате образуется практически нерастворимый барит (*BaSO_4*).

Для приповерхностных зон характерен процесс кальцитизации пород при смешении гидрокарбонатно-натриевых вод с сульфатно-кальциевыми. Например, для вод, формирующихся в кристаллических породах характерен *HCO_3-Na* состав. При смешении таких вод с водами, сформировавшимися в загипсованных породах и характеризующихся системой: *SO_4-Ca (Na)* будет происходить реакция:



в результате чего произойдет выпадение кальцита.

Кислотный барьер, характеризующийся относительным снижением pH растворов, не типичен для зоны гипергенеза, поскольку в кислой среде миграционная способность большинства элементов возрастает. Имеет значение этот барьер только для кремнезема, мигрирующего в виде кремниевой кислоты, которая хуже растворяется в кислых водах, чем в нейтральных и щелочных. При снижении pH раствора коллоид кремниевой кислоты осаждается из растворов, что приводит к окремнению пород. Это возможно при выходе на поверхность термальных щелочных вод, имеющих значения pH 8-9, снижающихся при смешении их с поверхностными водами.

Сорбционный гидроксидный барьер. Свежеосажденные гидроксиды поливалентных металлов являются эффективными сорбентами, очищающими подземные воды от многих элементов. Среди них особо важное значение имеют гидроксиды железа, марганца и алюминия. Функциональными первичными ионообменными группами гидроксидов

являются H^+ и OH^- , которые в дальнейшем заменяются другими ионами способными к обмену. Будучи амфотерными, эти гидроокислы в кислых средах сорбируют анионы, а в щелочных – катионы. Об этом же свидетельствуют значения pH их изоэлектрической точки, находящиеся в интервале 7-9. В связи с этим в кислой среде гидроокислы поливалентных металлов осаждают элементы, мигрирующие в виде сложных отрицательно заряженных ионов: HWO_4^- , $H_2AsO_4^-$, $HMoO_4^-$, $H_2BO_3^-$ и др. А в щелочной среде на этих же гидрооксидах возможно осаждение катионогенных элементов, например, Ba^{2+} и Sr^{2+} , а также многих металлов, миграция которых в маломинерализованных водах осуществляется в виде простых катионов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}).

Гидроксидный барьер, способный сорбировать анионы, единственный (кроме биохимического) может препятствовать продвижению иона NO_3^- , для которого отсутствуют другие барьеры, в том числе барьер растворимости.

Сорбционный глинистый барьер. В обычных условиях зоны гипергенеза, в присутствии маломинерализованных вод, минералы глины имеют отрицательный заряд и являются типичными катионообменниками. Поэтому сорбционный глинистый барьер активен в отношении практически всех катионов. Степень осаждения глинами (особенно группы монтмориллонита) элементов с катионными формами миграции может достигать 95%. Принципиально это означает, что взаимодействие подземных вод с глинистой фракцией коры выветривания может привести к очищению вод от этих элементов.

Когда катионы попадают в приповерхностные условия, вследствие, например, подземного захоронения сточных вод или выщелачивания отходов на поверхности земли, на их последующую миграцию большое влияние оказывают катионообменные и сорбционные процессы. Если подземная вода содержит идеальное (несорбирующееся вещество, например, раствор $NaCl$) и радиоактивный элемент Cs^+ , который хорошо сорбируется, то в процессе миграции произойдет разделение: раствор $NaCl$ и Cs^+ будут мигрировать с разными скоростями. При этом скорость продвижения Cs^+ во много раз (приблизительно в 10 раз) меньше скорости продвижения несорбируемого вещества. Если ионообменная реакция протекает быстро и обратимо и концентрация сорбируемого вещества мала, по сравнению с общей концентрацией катионов в растворе, то скорость продвижения «фронта» сорбируемого вещества определяется уравнением:

$$u_M = \frac{u}{1 + \frac{\rho}{n} K_d} \quad \text{или} \quad u_M = \frac{v}{n + \rho K_d}$$

где u_M – скорость миграции катиона LT^{-1} , u – скорость движения или миграции воды (действительная скорость фильтрации $u = v/n$) LT^{-1} , ρ – плотность скелета породы ML^{-3} , v – скорость фильтрации LT^{-1} , n – пористость, Kd – коэффициент распределения линейной изотермы сорбции Генри L^3M^{-1} .

Выражение

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{n} K_d$$

называется коэффициент (фактор) замедления, показывающий во сколько раз мигрант движется медленнее воды.

Экспериментально изученная миграция радиоактивных изотопов Sr^{2+} и Cs^+ в неглубоком песчаном водоносном горизонте от участка складирования радиоактивных веществ вниз по течению показала, что эти изотопы образуют самостоятельные ореолы, продвигающиеся с разной скоростью. Скорость ореола Sr^{2+} составляет 3%, а Cs^+ – 0,3% от скорости движения подземной воды [Драйвер, 1985].

Аналогичное замедление свойственно другим хорошо сорбируемым катионам, например, NH_4^+ и катионам тяжелых металлов. Таким образом, на поведение катионов и нейтральных веществ, сорбируемых природными сорбентами, сильно влияет это замедление. Попадая в породу, они сразу сорбируются и передвигаются дальше только вследствие молекулярной диффузии. Миграция, обусловленная молекулярной диффузией, происходит значительно медленнее, чем с движущейся водой, поэтому, если сорбируемые вещества сбрасываются в породы с высокой обменной емкостью и низкой проницаемостью (песчано-глинистые породы), то они не мигрируют далеко от места сброса.

При оценке адсорбционных свойств пород важно осознать, что адсорбция – поверхностное явление. Если вода движется по открытым трещинам, а не по мелким порам пород, то эффект замедления ничтожен. Но также не дает замедляющий эффект и измельчение пород, не обладающих обменной емкостью, например, кварцевых песчаников.

Если в водах содержатся лиганды, которые могут образовывать с катионами раствора комплексные соединения, то адсорбция катионов сильно снижается. Как было ранее сказано, в присутствие органических веществ, с которыми тяжелые металлы образуют подвижные комплексные соединения, интенсивность сорбционных процессов резко снижается (табл. 3.5), аналогично могут действовать и другие лиганды природных вод. Это значит, что значительное количество металлов, вследствие комплексообразования, остается в растворе, а не задерживается на сорбционном барьере.

Испарительный барьер – формируется на участках сильного испарения природных вод, вследствие чего из них последовательно осаждаются соединения в зависимости от концентрации раствора и величины растворимости того или иного вещества. В качестве примера можно привести процессы образования солончаков в аридных зонах, где интенсивное испарение вызывает выпадение из грунтовых вод сульфатных и хлоридных солей щелочных и щелочноземельных металлов, в отдельных случаях – сода и др.

Изучая геохимические барьеры, необходимо представлять, что в природных условиях приходится иметь дело не с каким-то одним барьером, а с совокупностью барьеров, избирательно действующих на осаждение разных групп элементов.

На геохимических барьерах может происходить *самоочищение природных вод*, под которым понимается выпадение компонентов загрязнителей из растворов в естественных природных условиях, существенно уменьшающее концентрацию загрязнителей. При загрязнении подземных вод органическими веществами, процессы их самоочищения имеют четко выраженную микробиологическую природу.

Детализируя классификацию А.И. Перельмана, наряду с природными геохимическими барьерами можно выделить техногенные и техногенно-природные барьеры.

Примером *техногенных барьеров* служат сооружения по очистке сточных вод или подготовки воды хозяйственно-питьевого назначения. На техногенных геохимических барьерах используются механические, физико-химические, химические, биологические, физические методы. Под *техногенно-природными* геохимическими барьерами понимаются природные барьеры, усовершенствованные инженерно-техническими методами и используемые технологически (массивы физико-химических активных пород, поля фильтрации, водоемы, превращенные в биологические пруды и т.д.)

Природные геохимические барьеры, которые могут иметь технологическое значение и, исходя из структурно-гидрогеологических условий, их можно разделить на две группы.

Барьеры первой группы приурочены к границе вертикальных гидродинамических и гидрохимических зон. Вода, двигаясь сверху вниз или в противоположном направлении, попадает из физико-химической обстановки одной зоны в обстановку другой, что сопровождается изменениями значений pH, Eh, температуры, давления и минерализации. Система вода-порода-газ-живое вещество превращается в неустойчивую. При этом происходит выпадение из раствора одних элементов и растворение других.

Вторая группа геохимических барьеров локализуется на контакте пород, существенно отличающихся по физико-химической активности, часто в пределах тектонически ослабленных зон. Не активны в физико-химическом отношении такие породы, как туфы, граниты, гранодиориты, кварциты и др. Наоборот, известняки, песчаники и алевролиты на

карбонатном и глинисто-карбонатном цементе, мергели и др. обладают высокой физико-химической активностью. В том случае, когда водосборные площади сложены неактивными в физико-химическом отношении породами, а разгрузка вод осуществляется в породы, активные в этом отношении, происходит выпадение из раствора неконсервативных элементов с одновременным растворением (выщелачиванием) других компонентов (кальция, бария, стронция и др.).

4.4 Закономерности миграции макрокомпонентов

В этом разделе материалы будут в основном излагаться по монографии В.С. Самариной «Гидрогеохимия» (1977)

Растворенные минеральные вещества в первую очередь представлены макрокомпонентами состава подземных вод. Их поступление и накопление в водах определяется растворимостью содержащих их минералов, а также миграционной способностью конкретных ионов.

Особенности миграции макрокомпонентов могут быть рассмотрены на статистических кривых, построенных М.Г. Валяшко. Эти кривые, полученные в результате обработки огромного фактического материала, отражают роль отдельных компонентов в природных водах в зависимости от общей минерализации растворов.

Хлор-ион. Ион хлора преобладает в составе морских и океанических вод и поэтому поступает в подземные воды из поровых растворов, представляющих собой в основном «захваченные» воды бассейна осадконакопления. Кроме того, ионы хлора могут поступать в воды с вулканическими эксгаляциями (газовыми выбросами) и глубокими эндогенными флюидами, а также при разрушении газово-жидких включений в магматических породах. Высокая растворимость природных соединений хлора его геохимическая инертность (он не сорбируется, не усваивается микроорганизмами, не окисляется и не восстанавливается) обуславливает его прекрасные миграционные свойства и способность накапливаться в глубоких подземных водах. При значении минерализации подземных вод 4,5-5 г/дм³ хлор становится первым преобладающим анионом природных вод и сохраняется таковым вплоть до крепких рассолов (рис.4.2). Содержание его в подземных водах варьирует в широких пределах – от n мг/л в пресных водах до n100 г/дм³ в рассолах. Таким образом, свободную миграцию хлора обуславливают три основные причины: отсутствие сорбционного и биохимического барьеров, а также барьера растворимости.

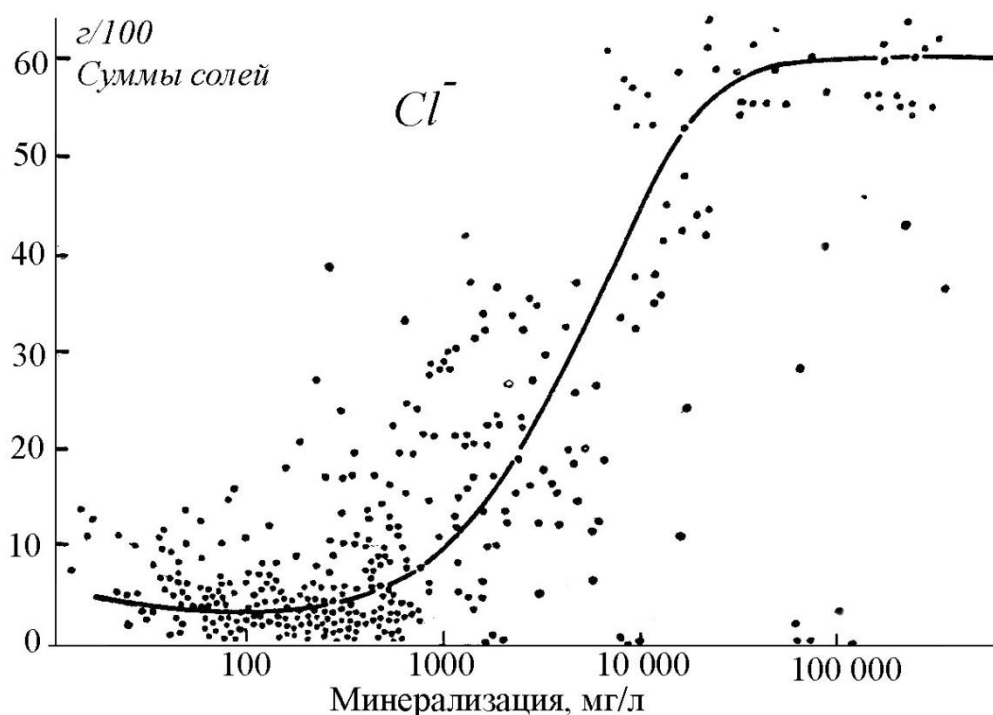


Рис. 4.2. Относительное (весовое) содержание ионов хлора в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

Натрий-ион. Ион натрия поступает в подземные воды в основном при растворении минералов вмещающих пород, преимущественно силикатов, или галита соленосных толщ. Миграционная кривая, отражающая поведение ионов натрия, похожа на кривую хлора (рис. 4.3). Подобно хлору, относительное содержание натрия всегда возрастает вслед за повышением минерализации. Ион натрия, так же как и ион хлора, практически не сорбируется, не усваивается микроорганизмами, не окисляется и не восстанавливается. Первым преобладающим катионом натрия становится при минерализации около 1 г/дм^3 и остается таковым и в рассолах. Однако в очень крепких рассолах относительная роль натрия падает и он уступает первое место кальцию. Это связано со значительно большей растворимостью CaCl_2 (745 г/дм^3), чем NaCl (360 г/дм^3). Кальций же в глубоких водах накапливается в результате сложных процессов метаморфизма подземных вод, о чем будет сказано далее. Содержание натрия в подземных водах аналогично содержанию хлора.

Свободная миграция натрия в широком диапазоне концентраций природных водных растворов обусловлена в основном отсутствием у него барьеров растворимости и биохимического. Проявление барьера растворимости в области очень крепких рассолов приводит к снижению относительной роли натрия, т.к. есть природные рассолы с минерализацией более 400 г/дм^3 , что превышает растворимость хлористого натрия.

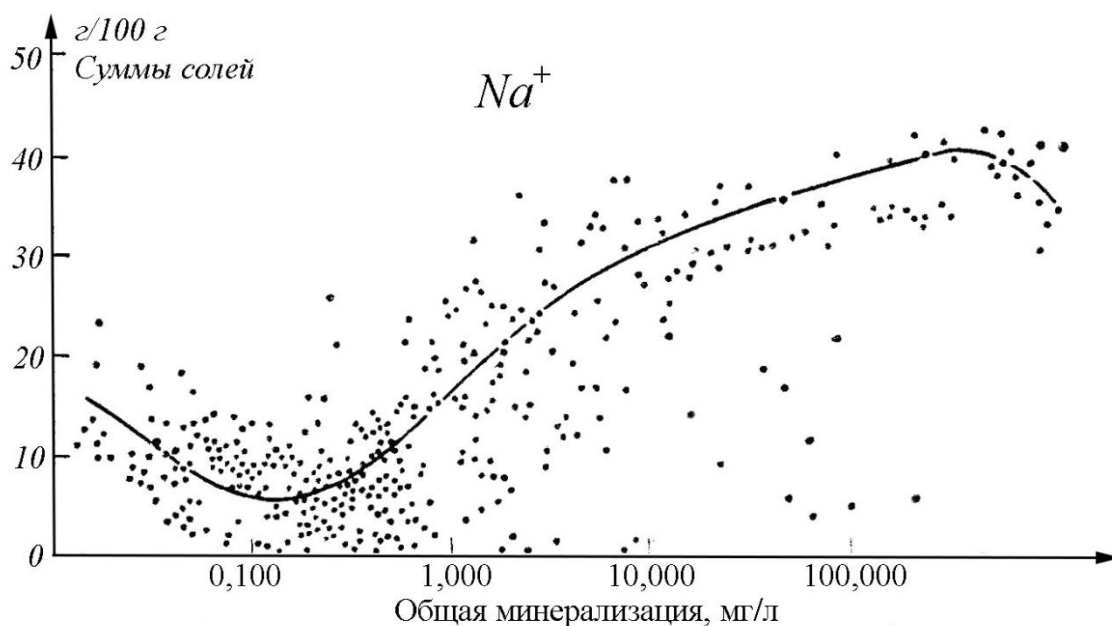


Рис. 4.3. Относительное (весовое) содержание ионов натрия в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

Сульфат-ион. Породы-«поставщики» сульфат-ионов, прежде всего, гипсы, обладают небольшой растворимостью. Кроме того, сульфат-ион активно участвует в биохимических циклах микроорганизмов и в глубоких подземных водах практически отсутствует, т.к. выводится из растворов в зонах биохимической анаэробной сульфатредукции. Миграционная кривая сульфатного иона свидетельствует о том, что примерно до минерализации 3-4 г/дм³ относительная роль его в растворе увеличивается (рис. 4.4). Затем после четко выраженного максимума, когда SO_4^{2-} является первым преобладающим компонентом природных вод, его содержание уменьшается, и в крепких рассолах он имеет резко подчиненное значение.

Количество SO_4^{2-} в подземных водах колеблется от *n* мг/дм³ до *n* 10 г/дм³. Известны бессульфатные или почти бессульфатные воды. Они характеризуются высокой минерализацией и развиты преимущественно в районах нефтяных месторождений. Бессульфатность связана с сульфатредукцией и с накоплением Ca^{2+} , который осаждает сульфат-ион.

Таким образом, сульфатный ион характеризуется затрудненной миграцией вследствие наличия барьеров растворимости (особенно кальциевого, т.к. растворимость $CaSO_4$ составляет всего около 2 г/дм³ (при н.у.) и биохимического.

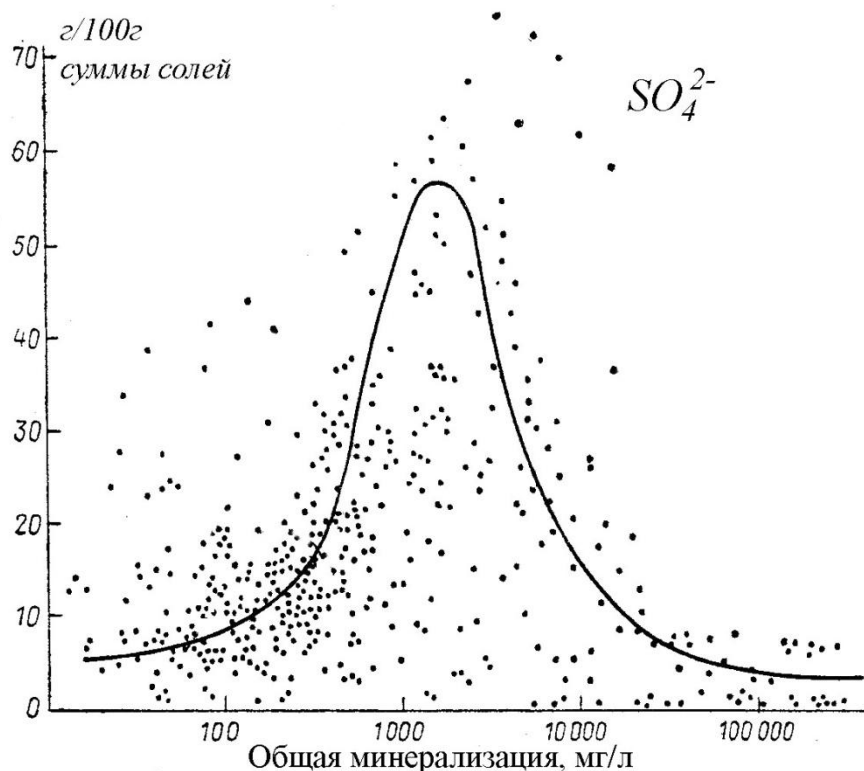


Рис. 4.4. Относительное (весовое) содержание сульфатного иона в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

Гидрокарбонат (карбонат)–ион. Гидрокарбонатный и карбонатный ионы поступают в подземные воды при растворении с участием углекислоты различного генезиса (атмосферного, биохимического, термометаморфического) слабо растворимых карбонатных минералов – кальцита и доломита, а также при гидролизе минералов кристаллических пород (в основном, полевых шпатов). Миграция гидрокарбонатного (и карбонатного) иона еще более затруднена, чем сульфатного. Максимум $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ устанавливается при минерализации до $0,5 \text{ г/дм}^3$, после чего их относительная роль в растворе резко падает (рис.4.5). Содержание HCO_3^- в водах обычно не превышает 100 мг/дм^3 . Причина затрудненной миграции этих ионов связана с проявлением барьера растворимости (растворимость CaCO_3 равна $6,94 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ (при н.у.) и биохимического. Последний влияет на поведение гидрокарбонатного и карбонатного ионов в связи с зависимостью их от CO_2 – увеличение или уменьшение биохимического CO_2 сдвигает карбонатное равновесие в ту или иную сторону, увеличивая или уменьшая содержание этих ионов.

Гидрокарбонат-ион может присутствовать в водах в значительном количестве только при высоком содержании растворенного углекислого газа и при одновременном накоплении натрия, т.к. Na_2CO_3 достаточно высоко растворимое соединение. Такие

условия создаются, в основном, в глубоких горизонтах осадочного чехла и в тектонически активных областях, где резко увеличивается содержание метаморфогенного углекислого газа. В глубоких подземных водах, так называемых, глубинных щелочных, его содержание может выходить на первое место, обгоняя содержание хлора, составляя несколько десятков г/дм³ (до 37 г/дм³ площадь Тунгорская, Сахалин).

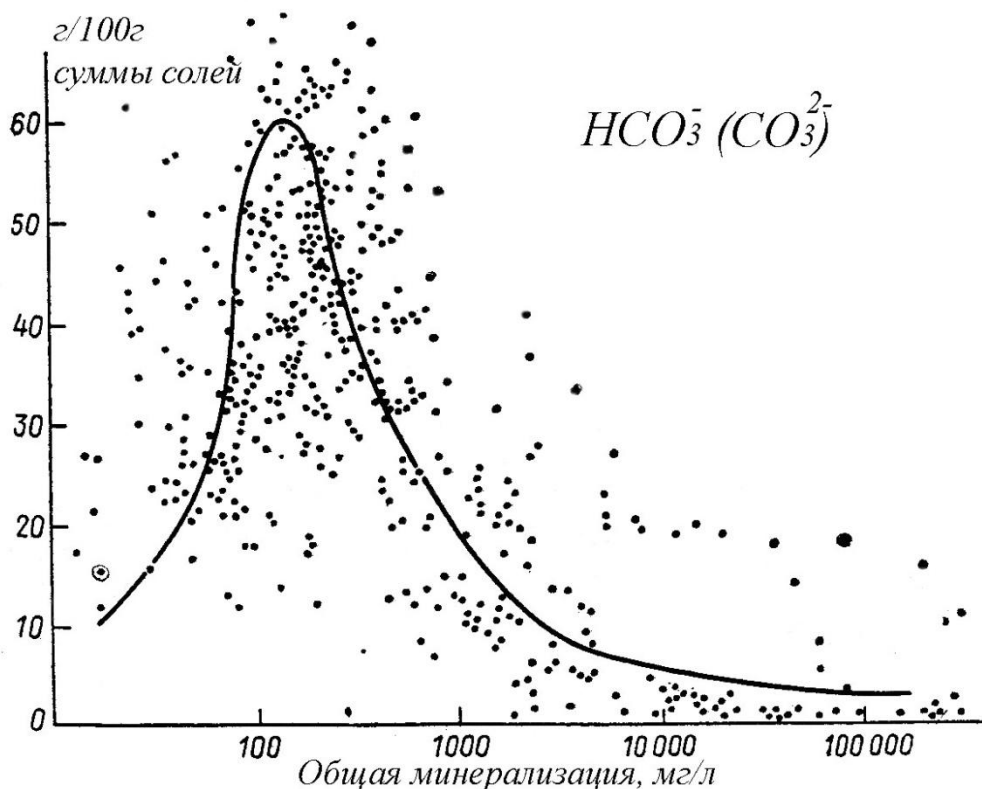


Рис. 4.5. Относительное (весовое) содержание гидрокарбонатного и карбонатного ионов в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

Кальций-ион. Ион кальция поступает в воды при растворении кальцита, доломита, гипса, гидrolитическом разложении полевых шпатов. Миграционная кривая, отражающая поведение ионов кальция, свидетельствует о том, что этот компонент мигрирует аналогично гидрокарбонатному иону: его относительная роль в природных водах максимальна при минерализации около 0,5 г/дм³, когда кальций является первым преобладающим катионом (рис.4.6). С ростом минерализации его значение падает. Однако у кривой есть еще одна ветвь, говорящая о том, что в рассолах кальций мигрирует весьма свободно. Благодаря этому содержание кальция в природных водах колеблется в широких пределах — от n мг/дм³ до n 100 г/дм³, и он дважды оказывается главным преобладающим катионом: в пресных водах и в крепких рассолах. Накопление кальция в крепких рассолах связано с высокой растворимостью $CaCl_2$ (745 г/дм³).

В качестве основных причин, обуславливающих поведение кальция, могут быть названы следующие: соединения кальция с гидрокарбонат и сульфат-ионами малорастворимы, поэтому в маломинерализованных подземных водах он накапливается незначительно; высокая растворимость $CaCl_2$ способствует накоплению Ca^{2+} при повышении содержания хлора; Ca^{2+} характеризуется высокой энергией поглощения и интенсивно сорбируется; Ca^{2+} активно поглощается живыми организмами (биохимический барьер), т.к. является главным элементом живого вещества, входит в ткани растений, скелеты животных и человека и т.д.

Все перечисленные факторы обуславливают затрудненную миграцию кальция в близповерхностных условиях. На больших глубинах главный фактор, определяющий весьма свободную миграцию кальция – отсутствие барьеров растворимости, сорбционного (нет эффективных сорбентов) и биохимического (микроорганизмы не выносят высоких температур и высокой минерализации растворов).

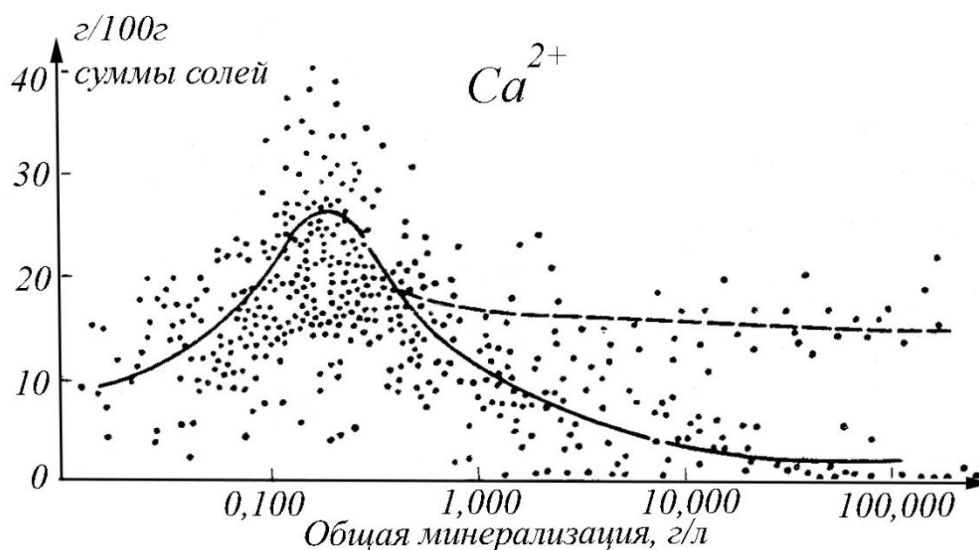


Рис. 4.6. Относительное (весовое) содержание иона кальция в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

Магний-ион. По распространенности в земной коре магний близок к кальцию, поступая в подземные воды при растворении доломитов, магнезитов и магниевых силикатов. Однако магний-ион характеризуется довольно слабой миграционной способностью и практически не накапливается (рис. 4.7), несмотря на высокую растворимость его сульфатных и хлоридных соединений ($MgSO_4$ – 360 г/дм³; $MgCl_2$ – 545 г/дм³) и редко бывает первым преобладающим катионом. Содержание его в природных водах колеблется от n мг/дм³ до n 10 г/дм³. Причиной незначительного накопления магния в природных водах являются, прежде всего, его высокие сорбционные

свойства, а также участие в реакциях ионного обмена, т.к. будучи очень мелким катионом, он образует энергетически выгодные постройки – кристаллические решетки с минимумом свободной энергии, при этом магний уходит из раствора. Например, доломитизация известняков, образование магниевых силикатов (хлорита и др.). Кроме того, магний поглощают и усваивают растения (биохимический барьер), т.к. он участвует в фотосинтезе и других обменных процессах.

Следовательно, свободной миграции магния в природных водах препятствуют сорбционный и биохимический барьеры.

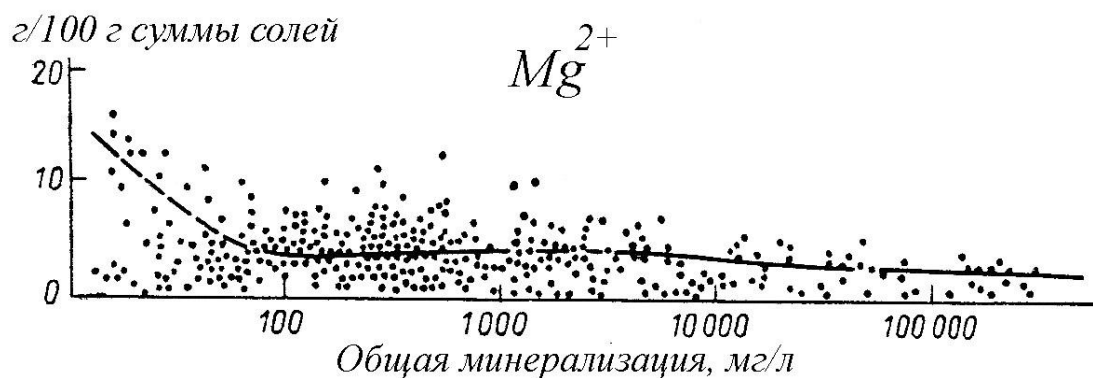


Рис. 4.7. Относительное (весовое) содержание иона магния в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

Калий-ион. Калий распространен в природе также широко, как и натрий (их кларки равны 2,5%). Соли калия – хлоридные, сульфатные и карбонатные имеют очень высокую растворимость (соответственно 359, 111 и 1110 г/дм³). Однако миграция ионов калия в природных водах резко отличается от поведения натрия. Относительная роль калия в солевом составе вод с ростом минерализации непрерывно снижается, причем наиболее резко в интервале минерализации до 3 г/дм³ (рис.4.8). Количество калия в любых природных водах обычно не превышает 4-5 г/дм³ и составляет 4-10 % от содержания натрия.

Особенности поведения калия можно объяснить следующим образом. Калий интенсивно потребляется и связывается живым веществом, т.к. влияет на фотосинтез, водный, углеводный, азотный и фосфорный обмены. Калий хорошо сорбируется, т.к. имеет достаточно высокую энергию поглощения, легко переходит в адсорбированное состояние, а затем и в кристаллическую решетку глин, в которых прочно связывается; наиболее часто калий входит в состав гидрослюд.

Роль биохимического и сорбционного барьеров у калия настолько велика, что целиком определяет особенности его затрудненной миграции в зоне гипергенеза.

Увеличивается доля калия только в сверхкрепких рассолах, в которых он по содержанию может сравниться с натрием.

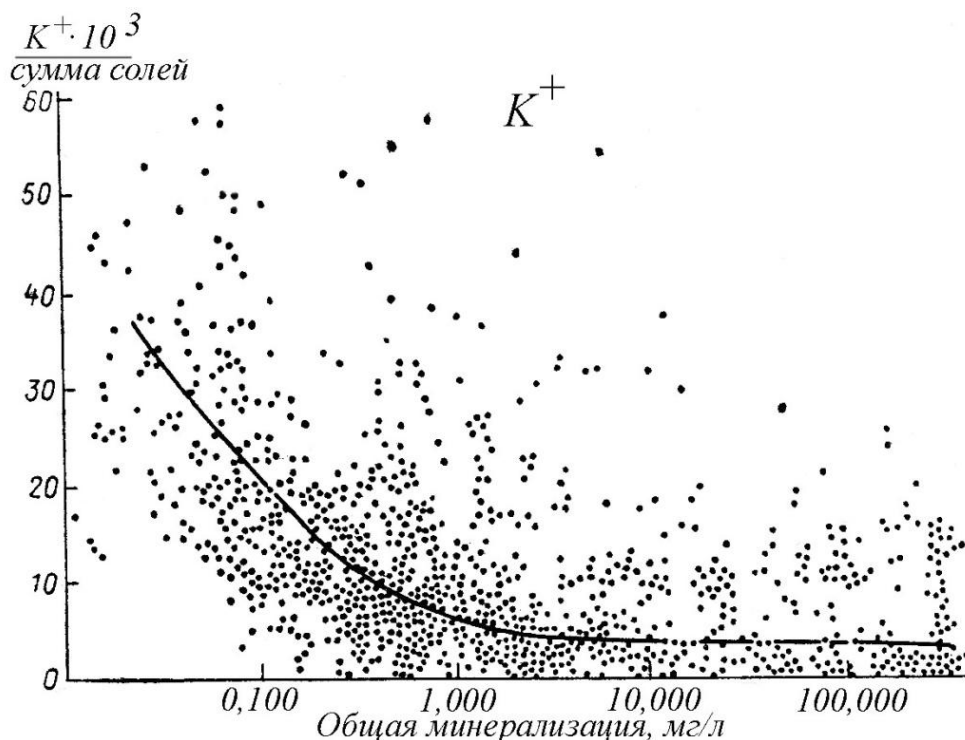


Рис. 4.8. Относительное (весовое) содержание иона калия в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации [Валяшко, 1954]

4.5 Закономерности накопления и миграции микрокомпонентов

Большинство элементов, участвующих в строении Земли относится к микрокомпонентам состава водных растворов, т.е. они присутствуют в водах в микроколичествах, обычно до сотен мкг/дм³. По специфике накопления в подземных водах их можно, очень приблизительно, разделить на две группы:

а) компоненты, природные кларки которых низки, но их соединения обладают высокой растворимостью и поэтому накапливаются при концентрировании растворов. Это элементы группы галогенов (бром, йод), щелочные металлы (литий, рубидий, цезий). Также при концентрировании хлоридных рассолов накапливаются барий и стронций, в значительной степени являющиеся геохимическими аналогами кальция, т.е. имеющие высокую растворимость в соединениях с хлором (хлориды).

б) микрокомпоненты, природные кларки которых могут быть достаточно высоки, но растворимость природных соединений которых мала, и поэтому они могут накапливаться при определенных условиях для каждого конкретного элемента. Например, элементы

рудобразующих минералов (*Zn*, *Cu*, *Mo* и др.) могут концентрироваться в высокотемпературных водах и окислительных условиях; значительные количества бора присутствуют в высокотемпературных и щелочных водах; в водах гидрокарбонатно-натриевого состава накапливается фтор; уран мигрирует почти исключительно в виде органо-минеральных комплексов и т.д.

Особенности накопления микрокомпонентов изучаются в связи с их важным влиянием на состав природных вод. Так, повышение концентраций некоторых элементов может создать возможность для их промышленного извлечения из подземных вод, а накопление токсичных элементов в количествах, опасных для здоровья человека, приведет к невозможности использования этих вод в хозяйственно-питьевом водоснабжении. Некоторые элементы являются биологически активными веществами и при определенных концентрациях в подземных водах дают возможность использовать эти воды в качестве минеральных (лечебных). Поэтому далее будут приведены основные закономерности накопления и миграции микрокомпонентов, важных с точки зрения их влияния на способы использования подземных вод.

Бром (Br) — типичный рассеянный элемент, для которого характерно очень небольшое число природных минералов, имеющих лишь минералогический интерес. Его соединения с основными катионами химического состава подземных вод характеризуются очень высокой растворимостью. Поэтому его концентрация в подземных водах может достигать значительных величин (до нескольких г/дм³). В подземных водах он присутствует в виде простого иона Br⁻.

Основным источником брома является океан, в водах которого среднее содержание брома составляет 65 мг/дм³. Из океанической воды бром извлекается следующими способами: а) минеральные адсорбенты илов поглощают бром в ионной и молекулярной формах, вследствие чего он присутствует в осадочных породах (преимущественно в глинистых), откуда может выщелачиваться водами; б) захороняется вместе с седиментогенными водами. Живыми организмами бром поглощается в незначительной степени

Бром является не только химическим, но и гидрогеохимическим аналогом хлора, т.к. пути рассеивания и концентрации у них близки. Однако, вследствие более высокой растворимости природных бромидов, чем хлоридов (*NaBr* – 905 г/дм³, *NaCl* – 360 г/дм³) после садки галита, бром продолжает накапливаться в солеродных бассейнах. В результате содержание брома в природных водах является функцией их минерализации.

Диапазон содержания брома в природных водах очень велик – от сотых долей мг/дм³ в маломинерализованных грунтовых водах до 10 г/дм³ и более в высокометаморфизованных

внутрисолевых рассолах галогенных формаций (остаточной рапе древних солеродных бассейнов). Бром незначительно присутствует в высокотермальных вулканических водах, где его содержание обычно не превышает нескольких мг/дм³ и меньше содержания бора.

Бор (В). Содержание бора в морской воде составляет 2-12 мг/дм³. Соединения бора образуют 95 минералов, из которых преобладающая часть принадлежит к боратам (например, бура – $Na_2B_4O_7$), меньшая часть – к боросиликатам и бороалюмосиликатам. Бор – элемент с широким диапазоном геохимических условий накопления в подземных водах. Высокие концентрации бора (до сотен мг/дм³) известны по всему гидрогеохимическому разрезу – от грунтовых вод до самых глубоких горизонтов артезианских бассейнов.

Источником бора в природных водах служат: а) соленосные отложения и глинистые породы, в которых накапливается бор, сорбированный из морской воды (в глинах содержание бора приблизительно в 10 раз больше, чем в остальных породах). б) вулканические эманации; в) живое вещество, поскольку бор – важный биоэлемент и его среднее содержание в живых организмах составляет 10⁻³ %.

Основное состояние бора в подземных водах – борокислородные соединения (борные кислоты и их анионы). Наиболее значимы анионы борной кислоты – H_3BO_3 . Степень диссоциации этих кислот, а, следовательно, и способность к миграции возрастает при увеличении щелочности и хлоридности вод.

Бораты натрия являются хорошо растворимыми соединениями (растворимость буры при 20°C составляет около 25 г/дм³), бораты кальция значительно менее растворимы, их произведения растворимости изменяются в пределах 10⁻⁵-10⁻⁶, поэтому бор может накапливаться преимущественно в натриевых водах. Значительная растворимость борных кислот, а также их анионов с натрием определяет способность бора накапливаться в природных водах при испарительном концентрировании.

Скорость растворения боратов возрастает в присутствии многовалентных катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.) – сильных комплексообразователей и анионов, образующих с ним устойчивые комплексные соединения (CO_3^{2-} и др.). Эти катионы и анионы путем образования растворимых комплексных соединений способствуют оттоку продуктов растворения. В связи с этим скорость растворения боратов в природных водах всегда больше их скорости растворения в чистой воде.

Важный фактор, увеличивающий растворение боратов – повышение температуры раствора (табл. 3.2)

Суммируя изложенное можно заключить, что максимальные концентрации бора свойственны двум основным видам вод: а) водам содовых озер аридной зоны, которые формируются в результате испарительного концентрирования; б) высокотемпературным

гидрокарбонатно-натриевым (углекислым) глубинным водам (до $1,3 \text{ г/дм}^3$) и водами минеральных источников и парогидротерм в районах современного и древнего вулканизма (до $500\text{-}800 \text{ мг/дм}^3$)

Йод (I) –типичный рассеянный элемент, образует небольшое количество минералов, которые имеют лишь минералогический интерес.

Основным источником йода природных вод является океан, где его содержится около $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Из океанической воды он извлекается многими организмами (водоросли, губки, кораллы и др.), которые активно его концентрируют. После захоронения органических остатков, йод выщелачивается водами из осадочных пород, богатых органикой. Йод легко адсорбируется органическими веществами и минеральными коллоидами почв, вследствие чего в почвах в 20-30 раз больше йода, чем в материнских породах. Таким образом, особенности гидрогеохимии йода тесно связаны с живыми организмами. Благодаря этому йод, являющийся химическим аналогом хлора, по миграции в природных водах резко от него отличается. Несмотря на то, что йодиты растворимы еще лучше, чем хлориты, роль йода с ростом минерализации обычно падает. Это, по-видимому, объясняется ролью биохимического барьера: йод извлекается из раствора живыми организмами, препятствующими его свободной миграции. При испарительном концентрировании йод накапливается незначительно, т.к. его соединения обладают высокой летучестью, поэтому рапа соляных озер обеднена йодом. Йод практически отсутствует в водах вулканических областей, следовательно, он не может накапливаться в результате эндогенных процессов.

Соединения йода с главными катионами химического состава подземных вод хорошо растворимы, поэтому йод может концентрироваться в подземных водах в достаточно высоких содержаниях. Так, в рассолах триасово-юрских отложений Устюрта его содержание составляет 773 мг/дм^3 , в соленых водах меловых и миоценовых отложений Копетдага – 470 мг/дм^3 . В подземных водах йод присутствует в виде простого иона I.

Высокие содержания йода известны в водах двух геохимических типов:

- а) в высокометаморфизованных рассолах хлоридно-кальциевого типа с минерализацией более 400 г/дм^3 (например, девонские галогенные формации Припятской впадины);
- б) в подземных водах краевых прогибах и межгорных впадин с высоким значением теплового потока. Эти воды имеют разную минерализацию, причем не обязательно самую высокую. Так, известные йодные воды бассейна Канто в Японии (содержание йода до 150 мг/дм^3) имеют минерализацию $20\text{-}22 \text{ г/дм}^3$.

Таким образом, принципиальную схему формирования йодных подземных вод возможно представить в следующем виде:

- а) концентрирование йода из морской воды растительными и животными организмами и сорбция его глинистыми частицами илов;
- б) переход йода в раствор из пород (выщелачивание) при температуре 80-150°C, при более высокой температуре его содержание уменьшается, видимо, в связи с летучестью.

Редкие щелочные металлы – литий (*Li*), рубидий (*Rb*), цезий (*Cs*). Содержание щелочных элементов в океанической воде составляет, мг/дм³: *Li* 0,15-0,20; *Rb* 0,12-0,20; *Cs* 0,0005. В земной коре эти элементы содержатся в рассеянном виде, в основном в терригенных породах.

Диапазон изменения содержания редких щелочных элементов в подземных водах очень велик, мг/дм³: *Li* 0,001 -700, *Rb* 0,001-960, *Cs* 0,001-20.

Существуют два основных источника поступления щелочных элементов в подземные воды – морские воды и породы земной коры. Вследствие значительной растворимости соединений щелочных элементов с анионами подземных вод при испарительном концентрировании морской воды щелочные элементы долгое время сохраняются в растворе. Так, растворимость хлоридов этих металлов следующая, г/дм³: *LiCl* - 832, *RbCl* - 911, *CsCl* - 1865. Рубидий и цезий соосажаются с калийными солями, литий способен концентрироваться в рассолах до эвтоники. Однако в природных водах концентрации щелочных элементов часто выше, чем те, которые достигаются испарительным концентрированием. Причиной дополнительных высоких концентраций редких щелочных элементов является растворение, выщелачивание, ионный обмен в системе вода – порода.

В земной коре существует несколько геохимических типов подземных вод, которые содержат максимальные концентрации редких щелочных элементов. Это внутрисолевые и подсолевые рассолы галогенных формаций и рассолы артезианских бассейнов. Наиболее высокими концентрациями всех щелочных элементов характеризуются внутрисолевые рассолы галогенных формаций, которые имеют *Cl-Ca-Mg* и *Cl-Ca-Na* составы и максимальную (до 600 г/дм³ и более) минерализацию. Именно в этих водах содержание щелочных элементов достигает максимальных величин.

Рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин обычно имеют *Cl-Na* и *Cl-Na-Ca* составы, а их минерализация изменяется в пределах 50-340 г/дм³. Содержание щелочных элементов в них ниже, мг/дм³: *Li* 80- 210, *Rb* 10-50, *Cs* 1-4.

Существуют и другие генетические и геохимические типы подземных вод с высоким содержанием редких щелочей. К ним, прежде всего, относятся углекислые термальные воды горно-складчатых геосинклинальных областей с минерализацией обычно в пределах 20-80 г/дм³. Происхождение высоких концентраций редких щелочей в таких водах обычно

объясняют выщелачиванием подземными водами пород, обогащенных щелочами, в условиях высоких значений теплового потока ($3-5^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$).

Также повышенные содержания лития (до $5,7\text{ мг}/\text{дм}^3$), рубидия (до $2,19\text{ мг}/\text{дм}^3$) и цезия (до $1,80\text{ мг}/\text{дм}^3$) отмечаются в некоторых генетических типах высокотемпературных гидротерм (перегретые хлоридно-натриевые термы), причем минерализация последних может быть весьма невысокой ($1,3 - 4,6\text{ г}/\text{дм}^3$) (п. 4.2.3.3)

Железо (Fe) широко распространено в земной коре (около $4,2\%$ по массе). В подземные воды оно поступает при окислении сульфидных руд, а также пирита, широко распространенного в осадочных породах, и при гидролитическом разложении различных ферросиликатов. Из природных соединений Fe наиболее растворимы его сульфатные и хлоридные соли, а также гидроксид (ПР $Fe(OH)_2=7,9\cdot 10^{-16}$). Кроме того, велика способность Fe^{3+} к образованию устойчивых комплексных соединений с ОБ гумусового ряда (ФК и ГК).

Однако сульфатные и хлоридные соли железа в природных условиях неустойчивы, вследствие гидролиза и выпадения в осадок гидроокиси Fe, которая относится к числу наименее растворимых соединений (ПР $Fe(OH)_3=1,6\cdot 10^{-39}$). Поэтому процесс окисления Fe^{2+} в природных водах приводит практически к их полному очищению от железа. Этот процесс визуально проявляется в том, что на выходе бескислородных Fe-содержащих подземных вод на поверхность образуется осадок бурого $Fe(OH)_3$.

Совершенно иная гидрохимическая ситуация складывается в водах, содержащих значительные концентрации ФК и ГК. Процесс комплексообразования приводит к резкому усилению миграционной способности Fe^{3+} в кислородсодержащих подземных водах. В водах, содержащих ОБ гумусового ряда содержание Fe^{3+} может увеличиваться до $10-20\text{ мг}/\text{дм}^3$ и более. Такие железосодержащие подземные воды широко распространены в пределах заболоченных территорий Мещеры, Белорусского и Украинского Полесья и особенно во многих северных регионах – в Карелии, Архангельской, Вологодской областях. Причина накопления Fe в подземных водах в присутствии ОБ вызвана тем, что комплексные соединения Fe^{3+} с ОБ способны противостоять его гидролизу (см. 3.1.6).

Таким образом, главным фактором, контролирующим распределение Fe в подземных водах, является содержание ОБ и значения Eh. Благоприятными условиями для накопления растворимых форм Fe в подземных водах являются повышенные количества растворенных ОБ и низкие значения Eh.

Марганец (Mn) Геохимия марганца в подземных водах определяется его химическими свойствами, к которым относятся:

а) Малая растворимость его гидроокисных форм и довольно высокая – гидрозакисных. В этом он очень похож на Fe , за исключением того, что для преобразования Mn^{2+} в Mn^{3+} требуются значительно более высокие значения Eh , чем для окисления железа ($>+600$ мВ). Это означает, что окисление закисных форм марганца значительно менее распространенный процесс, чем окисление закисного железа.

б) Малая растворимость карбоната Mn ($PP MnCO_3 = n \cdot 10^{-11}$). В реальных условиях формирования околонеитральных подземных вод, когда концентрация $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ значительно больше концентрации OH^- , именно соединение $MnCO_3$ ограничивает распределение марганца, если он мигрирует в виде Mn^{2+} . А данная форма миграции как раз является для него наиболее характерной.

в) Слабая способность Mn^{2+} к комплексообразованию. Специальные исследования показали, что среди комплексных соединений Mn^{2+} реальное значение имеют только два типа соединений – с OB гумусового ряда (особенно с анионами $ФК$) и с ионами CO_3^{2-} . Первые имеют значение только в подземных водах с очень высокой (>100 мг/дм³) концентрацией OB , а вторые – только в щелочных водах с $pH >8,5-9,0$. Но даже в таких экстремальных ситуациях доля комплексных соединений Mn не превышает 20 %.

Из этого следует, что условиями благоприятными для накопления марганца в подземных водах (как и для железа) являются рост концентрации CO_2 в системе и уменьшение Eh .

Мышьяк (As). В природе встречается как в самородном виде, так и в форме многочисленных минералов, самый распространенный среди них - арсенопирит ($FeAsS$). Кларк мышьяка равен $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Основная форма мышьяка в подземных водах – мышьяковая кислота H_3AsO_4 – трехосновная, легко диссоциирующая ($pK_1=2,26$; $pK_2=6,97$; $pK_3=11,57$) Отсюда следует, что в кислородсодержащих околонеитральных подземных водах с $Eh > 300$ мВ наиболее распространенной формой мышьяка будут анионы $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$

Многие природные соединения As хорошо растворимы. Растворимость мышьяковой (H_3AsO_4) и мышьяковистой (H_3AsO_3) кислот в воде составляет $n 10$ г/дм³. Еще более высокую растворимость ($n 100$ г/дм³) имеют соединения анионов этих кислот с натрием. Такой растворимости вполне достаточно для существования в малокальциевых (натриевых) маломинерализованных водах содержания As в количестве до $n 10$ мг/дм³. В то же время арсенаты и арсениты кальция и магния мало растворимы: $PP Ca_3(AsO_4)_2=6,8 \cdot 10^{-19}$, что практически аналогично этому же значению для арсената магния.

Значительная разность в растворимости натриевых и кальциевых (магниевых) соединений мышьяка в воде определяет значительно большую благоприятность натриевых

вод для миграции и накопления в них мышьяка, по сравнению с кальциевыми. Следствием из этого является увеличение концентраций As в HCO_3-Na водах аридной зоны и более глубоких структур. Например, в HCO_3-Na меловых водах Молдавского артезианского бассейна концентрация мышьяка составляет 20 мкг/дм^3 .

Ртуть (Hg). Основной минерал ртути – киноварь HgS , который при взаимодействии с кислородсодержащими водами окисляется по реакции, аналогичной окислению Fe , с образованием $HgSO_4$. Сульфат ртути – относительно плохо растворимое соединение, которое в значимых концентрациях может существовать только в кислых средах (pH до 4). В таких кислых водах концентрация Hg может увеличиваться до 10 мкг/дм^3 и более. Но при увеличении pH происходит гидролиз солей ртути с образованием плохо растворимого гидроксида, который осаждается. Это означает, что в околонейтральных водах, если нет явлений комплексообразования, концентрации Hg минимальны ($1 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/дм}^3$).

Возможность извлечения ртути из пород и её накопление в подземных водах определяется тем, что ртуть – сильный элемент-комплексообразователь (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Константы устойчивости ртути с основными анионами подземных вод (по данным Г.А. Соломина и Г.М. Варшал, 1983)

ФК	OH^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}
$1,7 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^2$

Эти данные означают, что в реальных подземных водах основными растворенными формами ртути являются гидрокомплексы, а также комплексные соединения с карбонат-ионом и фульвокислотами. Таким комплексообразованием объясняется то, что подземные воды, формирующиеся вне месторождений ртути, могут содержать её в концентрациях, достигающих 10 мкг/дм^3 . Расчеты показали, что в водах, содержащих 10 мг/дм^3 ФК, может содержаться до 20 мкг/дм^3 Hg .

Комплексообразование предохраняет Hg от процессов гидролиза и осаждения в твердую фазу, поэтому pH - диапазон водной миграции ртути значительно расширяется, она может мигрировать не только в кислых водах, но и в околонейтральных и, отчасти, даже в щелочных при высокой концентрации ФК или CO_3^{2-} ионов.

Значительные количества ртути фиксируются в вулканогенных высокотемпературных водах, в составе которых значительна паровая компонента. Это связано с высокой летучестью соединений ртути, захватываемых водяным паром. Так, в кальдере вулкана Узон (Камчатка) содержание ртути в хлоридно-натровых термах (температура около 300°C)

составляет $0,025 \text{ мг/дм}^3$. Повышенные концентрации ртути в зонах разрывных нарушений являются одной из особенностей распределения этого металла в земной коре.

Повышенные содержания ртути характерны также для глубинных гидрокарбонатно-натриевых инверсионных вод (до $0,05 \text{ мг/дм}^3$ для инверсионных вод Западной Сибири), что связано с комплексообразованием с CO_3^{2-} ионом.

Стронций (Sr). Источником стронция в подземных водах являются горные породы:

- 1) магматические, главным образом пегматиты;
- 2) осадочные породы - гипсово-ангидритовые, в которых присутствует целестин (SrSO_4) и карбонатные, в которых содержится стронцианит (SrCO_3);
- 3) глинистые породы, в которых стронций находится в сорбированном состоянии.

В земной коре и в подземных водах стронций является геохимическим аналогом кальция, поэтому особенности накопления стронция практически аналогичны особенностям накопления кальция. Растворимость соединений этих элементов с ведущими анионами подземных вод близки.

Так, *ПП* CaCO_3 и *ПП* SrCO_3 составляют соответственно $3,3 \cdot 10^{-9}$ и $5,23 \cdot 10^{-10}$, а *ПП* CaSO_4 и *ПП* SrSO_4 составляют $3,7 \cdot 10^{-5}$ и $2,1 \cdot 10^{-7}$ соответственно. Хлорид стронция (SrCl_2) имеет почти такую же высокую растворимость, как и хлорид кальция (CaCl_2): 540 и 760 г/дм³ соответственно.

Содержание стронция в подземных водах изменяется от $<1 \text{ мг/дм}^3$ в грунтовых водах наиболее увлажненных районов гумидной зоны до 30 мг/дм^3 в напорных пластовых и трещинно-пластовых водах с повышенной минерализацией. Содержание стронция в различных гидрогеологических структурах увеличивается с ростом их минерализации. В связи с этим обычно обогащены стронцием грунтовые воды аридной зоны, а в глубоких подземных водах увеличение содержания стронция увеличивается совместно с увеличением содержания кальция. Кроме того, «изначально» увеличенные концентрации стронция обычны для вод, формирующихся в гипсоносных породах.

Фтор (F) Поступление фтора в природные воды связано с выветриванием горных пород, в которых фтор присутствует в составе фосфоритов, слюд, турмалина, флюорита и других минералов. Особенности накопления F в подземных водах определяются его следующими геохимическими свойствами:

а) Фтор, имея максимальную электроотрицательность, является типичным носителем свойств анионогенных элементов. Одновременно он является универсальным элементом-

комплексообразователем и образует устойчивые комплексные соединения с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Be^{2+} .

б) Важное отличие фтора от других галогенов – малая растворимость его кальциевой соли (ПР $CaF_2 = n \cdot 10^{-11}$). Поэтому содержание F в подземных водах лимитируется содержанием кальция. Наоборот, вследствие высокой растворимости NaF ($42,8 \text{ г/дм}^3$) монокатионные натриевые вода всегда недонасыщенны фтором. В связи с разной растворимостью фторидов Na и Ca , переход фтора из пород в подземные воды, а также его содержание в этих водах, зависят от величины отношения Na/Ca в них: чем больше это отношение, тем больше F в подземных водах может содержаться. Поэтому HCO_3-Na воды всегда благоприятнее для извлечения F из пород и его накопления в растворе. Таким образом, накоплению F способствует не увеличение общей минерализации подземных вод и не изменение окислительно-восстановительного состояния системы, а увеличение pH и содержания Na . При прочих равных условиях, воды с максимальным содержанием фтора формируются в наиболее фтороносных породах.

Азот (N) – элемент с переменной валентностью. В геохимических системах его валентность может приобретать значения: -3 , 0 , $+1$, $+2$, $+3$, $+5$. В растворенном состоянии азот может находиться в подземных водах в виде растворенных газов NH_3 и N_2 , анионов азотной (NO_3^-) и азотистой (NO_2^-) кислот, катиона NH_4^+ .

Содержание азотистых соединений в природных водах (фоновое) составляет $n \cdot 10^0$ мг/дм³. Такое низкое фоновое содержание азотистых соединений в подземных водах верхних горизонтов объясняется тем, что (за исключением редких залежей нитратных солей – селитры), азот присутствует в природе в основном в виде воздушного газа N_2 , который плохо растворяется в воде и не образует с водой химических соединений. Хорошо растворимые нитраты образуются в результате деятельность специфических бактерий и сразу усваиваются растениями. Разложение белковых соединений, образующих ион NH_4^+ , также не приводит к его значительному накоплению в грунтовых водах, т.к. он легко окисляется кислородом. Вне техногенного загрязнения обогащены ионом NH_4^+ воды нефтяных месторождений (до 100 мг/дм^3), а также локально застойные поверхностные воды (придонные воды озер, болотные воды).

Фосфор (P) принадлежит к числу довольно распространенных элементов, его содержание в земной коре составляет $0,1 \%$. Из природных соединений важнейшим является минерал фосфорит – $Ca_3(PO_4)_2$. В подземных водах фосфор присутствует в виде анионов ортофосфорной кислоты – H_3PO_4 . В естественных условиях формирования подземных вод содержание фосфора редко превышает $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Такая относительно низкая концентрация

фосфора определяется тем, что породы земной коры содержат фосфор преимущественно в виде силикатов или апатита, которые малорастворимы. Кроме того, фосфор активно усваивается растениями и другими организмами, т.к. входит в состав костей, крови и белков.

На распределение фосфора в подземных водах существенное влияние оказывает их кислотно-щелочное состояние. В поле pH этих вод существуют два «полюса» увеличения концентраций фосфора. Первый – кислые ($pH < 2-3$) воды районов современного магматизма и зон окисления сульфидных месторождений. Содержание фосфора в этих водах достигает n мг/дм³, а основные миграционные формы – H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$. Второй – щелочные ($pH > 9$) трещинно-жильные воды в массивах щелочных пород. Содержание PO_4^{3-} в этих водах достигает n 100 мг/дм³, что, прежде всего, связано с высоким содержанием Na^+ в водах этого типа (растворимость Na_3PO_4 составляет 145 г/дм³). Увеличение содержания фосфора в этих водах связано с его извлечением из пород: выщелачивание при образовании фосфорнокислого натрия.

Содержание фосфора в подземных водах сильно зависит от их катионного состава. Анионы ортофосфорной кислоты образуют трудно- и малорастворимые соединения с Ca , Mg , Fe , Al , в подземных водах они осаждаются этими элементами, образуя гипергенные минералы: брусит, монетит ($CaHPO_4$), вивианит $Fe_3(HPO_4)_2$ и др. Поэтому, если подземные воды содержат всего несколько мг/л кальция (магния, железа), то содержание фосфора в них должно быть минимальным. И, наоборот, если воды являются натриевыми, то содержание фосфора в них резко увеличивается.

Медь (Cu), цинк (Zn), свинец (Pb), никель (Ni), хром (Cr)

Эти металлы имеют низкие кларковые значения и к тому же растворимость их природных соединений очень низка. В земной коре они присутствуют в основном в виде сульфидов, реже – карбонатов. Растворимость карбонатов этих металлов очень невелика (табл. 3.1), а сульфиды – практически нерастворимы. Хорошо растворимы только сульфаты и хлориды этих элементов (табл. 3.1), но они устойчивы только в условиях низких pH (<4-5) и высоких Eh (>+400 мВ), т.к. при повышении pH среды легко подвергаются гидролизу, вследствие низкой растворимости гидроокисей, поэтому в околонефтральных водах их концентрации невелики.

Следовательно, тяжелые металлы будут осаждаться в кислородсодержащих и гидрокарбонатно-кальциевых водах и при увеличении pH среды. При этом их концентрации (по аналогии с железом) будут увеличиваться при снижении pH среды и в восстановительных условиях, т.е. в водах, обогащенных органическими соединениями. Исключение составляют хром и цинк, которые, подобно алюминию, обладают амфотерными свойствами и могут накапливаться как в кислых, так и в резко щелочных водах ($pH > 9$). Так,

хром может мигрировать в виде солей хромовой кислоты (H_2CrO_4), диссоциация которой увеличивается в щелочных водах. А цинк в щелочных условиях образует соль Na_2ZnO_2 .

Кремний (Si) – второй по распространенности (после кислорода) элемент, его кларк составляет 26,0 %. Однако из-за низкой растворимости его природных соединений, содержание кремния в природных водах очень невелико. В водном растворе он содержится в виде слабой кремниевой кислоты (H_4SiO_4), диссоциирующей преимущественно по первой ступени ($H^+ + H_3SiO_4^-$). В слабощелочных и нейтральных водах кремнекислота мигрирует в молекулярной форме. Вследствие низкой растворимости среднее её содержание в подземных водах составляет всего 10-20 мг/дм³. Только в сильнощелочных водах кремнекислота мигрирует в ионной форме ($H_3SiO_4^-$), в связи с чем в содовых озерах, щелочных термальных водах и содовых водах нефтяных месторождений её количество может достигать и 100 мг/дм³. Самые высокие содержания кремнекислоты обнаружены в высокотемпературных водах гейзеров, т.к. её растворимость резко повышается с увеличением температуры. Так, в гейзерах Йеллоустонского парка (США) и Камчатки присутствует 600-900 мг/дм³ кремнекислоты. При выходе вод гейзеров на поверхность обычно SiO_2 выпадает из раствора, вследствие понижения температуры, с образованием кремнистых туфов.