

Глава 6

Прикладная гидрогеохимия

6.1 Общие положения

В задачи прикладной гидрогеохимии входит оценка подземных вод по степени их хозяйственного использования. Существует несколько основных направлений хозяйственно-промышленного использования подземных вод, главным критерием в которых являются особенности их химического состава: подземные воды хозяйственно-питьевого назначения; минеральные (лечебные) воды; промышленные воды, т.е. используемые в качестве химического сырья для извлечения ценных компонентов. Кроме того, можно указать теплоэнергетические воды, химический состав которых также во многом определяет возможности их использования, как теплоносителя, и воды, особенности химического состава которых используют для поиска полезных ископаемых. Последние в данном курсе не рассматриваются.

Особо можно выделить экологическое направление прикладной гидрогеохимии, занимающееся оценкой техногенного воздействия на подземные воды и спецификой накопления в них элементов, характеризующих техногенное загрязнение.

6.2 Подземные воды хозяйственно-питьевого назначения

6.2.1 Общие сведения

В настоящее время в нашей стране в общем балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения (ХПВ) подземные воды составляют уже 70 % и в перспективе их использование будет увеличиваться.

Основные ресурсы подземных вод, используемых в ХПВ, сосредоточены в современных и древних погребенных аллювиальных отложениях речных долин, в водоносных горизонтах месторождений артезианских бассейнов, в рыхлых отложениях месторождений конусов выноса предгорных шлейфов и межгорных впадин, в карстовых породах и зонах тектонических нарушений.

В настоящее время в ХПВ используют подземные воды с минерализацией до $1,0 \text{ г/дм}^3$ (по согласованию с санитарными органами до $1,5 \text{ г/дм}^3$, иногда до 8 г/дм^3).

Несмотря на кажущуюся простоту химического состава, подземные воды ХПВ представляют собой достаточно сложные многокомпонентные гидрогеохимические системы. В настоящее время в пресных маломинерализованных подземных водах в различных

концентрациях обнаруживают до 80 химических элементов, а также различные органические соединения.

Основным документом, регламентирующим качество подземных вод для ХПВ и определяющим их пригодность к использованию, являются Санитарные нормы и нормы СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (2001 г)

Кроме допустимого содержания макрокомпонентов химического состава подземных вод, эти нормы регламентируют содержание большого числа микрокомпонентов в водах ХПВ (табл. 6.1). Эти микрокомпоненты можно разделить на две группы, различающиеся по специфике их накопления в пресных водах по отношению к значениям предельные допустимые концентраций (ПДК).

Первая группа включает элементы, ПДК которых намного больше их фоновых естественных концентраций в маломинерализованных подземных водах. К таким элементам относятся: *Cu, Mo, Pb, Zn, Cr* значения ПДК которых соответственно: 1,0; 0,25, 0,03, 5,0; 0,05 мг/дм³. В условиях естественного формирования химического состава подземных вод, эти элементы не вносят трудности в решение проблемы водоснабжения, т.к. увеличение их концентраций свыше ПДК, происходит только в районах техногенного загрязнения или локально в водах рудных месторождений.

Вторую группу образуют элементы, ПДК которых близки к их фоновым концентрациям в маломинерализованных ПВ, мг/дм³: *Fe (0,3), F(1,5), Be (0,0002), Se (0,01), As (0,05), Sr (7,0), Mn (0,1)*. Такие концентрации перечисленных элементов в подземных водах образуются в естественных условиях формирования их химического состава и вносят наибольшие трудности в решение проблемы ХПВ. Низкие ПДК этих элементов объясняются их органолептическими (*Fe, Mn*) и токсикологическими свойствами (*Be, As, Se, Sr, F*).

Существуют суммарные обобщающие показатели вод ХПВ. Такими показателями являются *жесткость и агрессивность*. Жесткость определяет свойства, которые придают воде растворенные в ней соединения кальция и магния. Агрессивность фактически определяет растворяющую возможность мало минерализованных вод, в зависимости от их химического состава.

При оценке качества подземных вод используют также показатели бактериологической чистоты воды, которые были рассмотрены в п. 2.5.1

Таблица 6.1. Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) в водах ХПВ

Показатели	Единицы измерения	ПДК 2001 (СанПиН)	Показатель вредности	Класс опасности	ПДК-2003
Обобщенные показатели					
Водородный показатель	ед. рН	6 – 9			
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500)			
Макрокомпоненты					
Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	350	орг.	4	350
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/л	500	орг.	4	500
Гидрокарбонат		нет			
Натрий	мг/л	200,0	с.-т.	2	200
Калий		нет			
Кальций		нет			
Магний	мг/л		орг. привк.	3	50
Жесткость общая	мг-экв./л	7,0 (10)			
Мезо- и микрокомпоненты					
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1,0)	орг.	3	0,3 (1)
Аммиак или аммоний (по азоту N)	мг/л	2,0	с.-т.	3	1,5
Нитраты (по NO ₃ ⁻)	мг/л	45	с.-т.	3	45
Нитрит-ион (по NO ₂ ⁻)	мг/л	3,0	орг.	2	3,3
Фториды (F ⁻) для климатических районов: 1 и 2	мг/л	1,5	с.-т.	2	1,5
3	мг/л	1,2		2	1,2
4	мг/л				0,7
Фосфор (по PO ₄ ⁻³)	мг/л	3,5		2	
Бор (В, суммарно)	мг/л	0,5	- " -	2	0,5
Бериллий (Be ⁺²)	мг/л	0,0002	с.-т.	1	
Бромид-ион	мг/л	0,2	с.-т.	2	у
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	с.-т.	2	0,001
Кремний	мг/л	10,0	с.-т.	2	у
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5)	орг.	3	0,1
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1,0	- " -	3	1
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	с.-т.	2	0,01
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	с.-т.	3	0,02
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,0005	с.-т.	1	0,0005
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03	- " -	2	0,01
Селен (Se, суммарно)	Мг/л	0,01	с.-т.	2	
Стронций (Sr ²⁺)	мг/л	7,0	- " -	2	7
Хром (Cr ⁶⁺)	мг/л	0,05	с.-т.	3	0,05
Цианиды (CN)	мг/л	0,035	- " -	2	0,035
Цинк (Zn ²⁺)	мг/л	5,0	орг.	3	1
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	с.-т.	2	
Показатели ОБ и микробов					
Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0			
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1			
ПАВ	мг/л	0,5			
Фенольный индекс	мг/л	0,25			
Общее микробное число	К-во/мл	50			
Показатели радиоактивности					
Общая альфа-радиоактивность	Бк/л	0,1	радиац.		
Общая бета-радиоактивность	Бк/л	1,0	- " -		

Величина ПДК в скобках может быть установлена главным государственным санитарным врачом

6.2.2 Закономерности накопления основных нормируемых микрокомпонентов в пресных водах естественного формирования

Железо (Fe). В подземных водах ХПВ этот элемент присутствует широко и осложняет водоснабжение во многих регионах. В пределах РФ около 50 % скважин, используемых для ХПВ, содержат железо в количестве больше ПДК.

Среди Fe-содержащих подземных вод, используемых в ХПВ, различают два основных геохимических типа: 1) бескислородные напорные воды артезианских бассейнов и 2) грунтовые воды с высоким содержанием ОВ.

Наиболее распространен *первый тип*, формирующийся в верхних горизонтах многих артезианских бассейнов, а также в корах выветривания и в массивах кристаллических пород. Воды этого типа распространены в Московском, Днепровско-Донецком, Припятском бассейнах, а также в малых бассейнах Дальнего Востока. Причина накопления Fe в них (в количествах нескольких десятков мг/дм³) заключается в том, что погружение под первый водоупор приводит к тому, что из вод исчезает кислород, а нейтральные значения pH не дают концентраций, OH^- достаточных для осаждения Fe^{+2} . Поэтому в таких водах нахождение Fe контролируется растворимостью его карбоната (ПР $FeCO_3=2,9 \cdot 10^{-11}$) и условиями благоприятными для накопления Fe^{+2} в напорных водах будут увеличение концентрации CO_2 и уменьшение pH системы. Вследствие содержания простых миграционных форм железа, эти воды быстро очищаются от Fe при аэрировании, т.е. при добавлении кислорода.

Второй тип – грунтовые воды с высоким содержанием ОВ формируются в районах с гумидным климатом. Содержание в этих водах ФК+ГК достигает 25-50 мг/дм³ и более. Концентрация Fe в таких водах варьирует от единиц до десятков мг/дм³. При этом среди миграционных форм резко преобладают комплексные соединения Fe^{3+} с ФК. Высокая степень устойчивости комплексных соединений Fe^{3+} с ОВ определяет трудность его удаления из этих вод. Даже длительное аэрирование не дает результатов и приходится прибегать к специальным реагентам, разрушающим комплексные соединения.

Часто с таким случаем накопления Fe в водах сталкиваются на береговых водозаборах, расположенных на берегах озер и водохранилищ, которые по своей гидрохимии представляют собой рукотворные озера. Известно, что Fe приносится в озера с речной водой, в которой оно присутствует преимущественно в виде соединений Fe^{2+} . В верхних слоях воды, насыщенных кислородом, оно окисляется до Fe^{3+} , которое в нейтральной и слабо щелочной среде образует практически нерастворимый $Fe(OH)_3$ и опускается на дно. Здесь, в условиях восстановительной среды, обусловленной практически полным отсутствием кислорода, и высокого содержания биогенного CO_2 , Fe^{3+} опять переходит в Fe^{2+} и

растворяется в воде. В результате у поверхности концентрация железа примерно равна нулю, тогда как на глубине в некоторых озерах (и водохранилищах) достигает 30-40 мг/дм³. Подтягивание в скважины береговых водозаборов воды из придонных слоев озера или водохранилища часто приводит к значительному превышению ПДК по железу в водах, используемых для водоснабжения.

Воды этого типа чрезвычайно широко распространены среди грунтовых вод гумидной зоны, а на территории России максимальные проявления отмечаются в Мещере, Полесье, Карелии, Архангельской и других областях севера.

Марганец (Mn.) Среди Mn-содержащих подземных вод, используемых ХПВ, различают два основных геохимических типа: грунтовые воды с высоким содержанием ОВ и бескислородные пластовые воды, причем оба типа одновременно являются и Fe-содержащими.

Поэтому геохимические провинции возможного накопления Fe и Mn в количествах, превышающих ПДК в общем совпадают. Особенно это касается провинций грунтовых вод гумидной зоны. В пределах артезианских бассейнов провинции Mn-содержащих подземных вод обычно оконтуриваются по значению Eh менее +400 мВ (при околонеutralной реакции среды). Поскольку Eh окисления марганца выше, чем у железа, то Mn-содержащие провинции более обширны, чем Fe-содержащие. Типичные представители Mn-содержащих ПВ известны в пределах Московского, Днепровско-Донецкого, Припятского и др. артезианских бассейнов.

Мышьяк (As). Основные случаи накопления As выше ПДК связаны с водами, формирующихся в зонах мышьяк содержащих сульфидных месторождений. Причина заключается в окислении его сульфидных минералов, прежде всего, арсенопирита:



В результате образуется мышьяковая кислота, хорошо растворимая в воде.

Известно, что в сильно кислых сульфатных водах при pH около 3,5 и Eh > 600 мВ количество мышьяка может достигать n·100 мг/дм³. Такие мышьяк-содержащие подземные воды широко распространены во многих рудных провинциях, таких как Урал, Малый и Большой Кавказ.

Случаи увеличения содержаний As в подземных водах районов сульфидных месторождений достаточно часты, что затрудняет решение в них проблем водоснабжения. Дело осложняется тем, что высокие концентрации As в подземных водах сульфидных месторождений парагенетически ассоциируются с другими нормируемыми токсичными элементами – Se, Mo, Hg. Отличительные особенности таких вод: HCO₃-SO₄-Ca и SO₄-Na

состав, повышенные значения Eh до +300+500 мВ. Однако все эти воды имеют локальное распространение.

Амфотерность мышьяка обуславливает возможность его накопления также при повышенных значениях pH и в щелочных водах также устанавливаются его аномальные концентрации (>100 мкг/дм³)

Регионально увеличенные содержания As в подземных водах формируются в породах мышьяковых металлогенических провинций, в пределах которых отдельные литологические комплексы содержат повышенные концентрации As . К таким металлогеническим провинциям относятся Урал, Донбасс, Малый Кавказ и др. рудные регионы.

Наиболее часто подземные воды с высоким содержанием As формируются в водоносных горизонтах, сложенных песчано-сланцевыми породами, в которых оно обычно максимально. Мышьяк преимущественно накапливается в водах HCO_3-Na и $HCO_3-Cl-Na$ состава. Причина этого в значительно более высокой растворимости натриевых солей мышьяковых кислот, по сравнению с кальциевыми. Так, растворимость арсената натрия составляет 203 г/дм³, а арсената кальция всего 0,13 г/дм³. Поэтому в схеме вертикальной гидрохимической зональности отмечено увеличение концентрации As при переходе от маломинерализованных HCO_3-Ca вод к более минерализованным HCO_3-Na водам.

Ртуть (Hg). Все соединения ртути крайне токсичны, поэтому ПДК этого элемента очень низок (0,5 мкг/л) и с геохимической точки зрения это означает появление множества проблем, связанных с использованием ртутьсодержащих вод для ХПВ.

Известно, что существуют два типа подземных вод, различающихся по геохимическим процессам и условиям накопления в них ртути:

- а) воды ртуть содержащих месторождений;
- б) подземные воды, формирующие высокие концентрации ртути при взаимодействии с породами, содержащими ртуть в кларковых количествах в определенных геохимических условиях.

Водные ореолы ртутьсодержащих месторождений имеют небольшие размеры и не представляют особой проблемы с точки зрения ХПВ, что связано с гидролизом ее солей и осаждению в виде гидроокиси (см. п. 4.5).

Гораздо большее значение имеют региональные факторы формирования повышенных концентраций Hg в подземных водах, связанные с её извлечением из пород. Среднее содержание ртути в породах составляет 0,1-1,0 мг/кг. В отложениях, богатых органикой, например в донных осадках озер, её содержание доходит до 0,3 мг/кг. Это значимый источник ртути для подземных вод при столь низком ПДК.

Образование комплексных соединений ртути с ФК способствует активному извлечению ртути из пород с кларковыми содержаниями и накоплению в количествах значительно превышающих ПДК.

В присутствии органических веществ ртуть проявляет способность к метилированию и образует метилртуть CH_3Hg^+ и диметилртуть $(CH_3)_2Hg$. Это чрезвычайно токсичные соединения, ПДК которых на порядок меньше, чем ПДК ртути. Метилирование ртути может происходить при ее взаимодействии с различными видами органических веществ и даже при ее взаимодействии с ФК, также оно может происходить при самых минимальных концентрациях ртути (0.3-0.5 мкг/дм³). Благоприятными условиями для процесса метилирования является обогащение среды органическими веществами и ФК, дефицит кислорода и низкий окислительно-восстановительный потенциал среды. Таким образом, в бескислородных подземных водах водоносных горизонтов в гумидных регионах может содержаться метилированная ртуть.

Ранее рассмотренные случаи повышенных содержаний ртути в зонах глубинных разломов и парогидротермах являются локальными проявлениями и не могут серьезно влиять на водоснабжение, но должны учитываться, как природные загрязняющие факторы.

Таким образом, наиболее осложнять водоснабжение могут повышенные содержания ртути, формирование которых возможно в водах гумидных областей, насыщенных ОВ и CO₂.

Стронций (Sr). Распространение *Sr* в маломинерализованных водах ограничивается ПР его наименее растворимого соединения – $SrCO_3$. Поэтому с ростом содержание $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ содержание *Sr* уменьшается и щелочные воды HCO_3-Na состава всегда содержат минимальные количества *Sr*.

Напротив, сульфатные воды значительно благоприятнее для накопления стронция. Достаточно высокая растворимость $SrSO_4$ (0,1 г/л) приводит к тому, что в подземной воде с минерализацией около 1 г/дм³, при насыщении её по $SrSO_4$ должно содержаться 70-80 мг/л стронция (принятые коэффициенты активности 0,5). Это означает, что SO_4^{2-} – весьма слабый осадитель стронция, поэтому в сульфатных водах всегда может содержаться концентрация *Sr*, превышающая ПДК.

К типичным гидрохимическим провинциям, в которых пресные воды характеризуются повышенными концентрациями *Sr*, относятся Казахстанская (до 10 мг/дм³), Молдавская (до 25 мг/дм³), Московская (до 20 мг/дм³).

Таким образом, максимальные содержания стронция в маломинерализованных водах могут формироваться в гипсоносных породах, в карбонатных породах с включениями и

прослоями стронцианита и целестина (хемогенные известняки) и в аридных районах в водах сульфатного типа. Также этот элемент накапливается в седиментогенных хлоридных рассолах, одновременно с накоплением кальция, как его геохимический аналог.

Фтор (F) принадлежит к числу элементов, чрезвычайно осложняющих ХПВ во многих регионах России и других странах. Маломинерализованные и солоноватые воды (до 5 г/дм^3) с повышенной концентрацией F широко распространены в верхних водоносных горизонтах, содержание F в них достигает 27 мг/дм^3 .

В земной коре присутствует два основных типа фтороносных подземных вод:

а) Пластовые воды преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ составов, но могут быть также существенно $\text{SO}_4\text{-Na}$ состава, формирующиеся в структурах, сложенных осадочными породами. В пластовых водах фтор содержится в основном в виде F^- , NaF^0 , CaF^+ , а также соединений фтора с фульвокислотами, причем доля F^- и фторорганических соединений увеличивается с ростом pH среды. Пластовые фтороносные воды известны во многих артезианских бассейнах Восточно-Европейской платформы, бассейнах Средней Азии и др. Классическими являются фтороносные воды артезианских бассейнов Предкарпатского и Предкавказского прогибов. В них формируются относительно маломинерализованные (до 5 г/дм^3) $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды с содержанием F до 20 мг/дм^3 и более.

б) Трещинно-жильные воды, аналогичного химического состава. Эти воды распространены в пределах массивов интрузивных, эффузивных и метаморфизованных пород. Они известны в Средней Азии, Забалькалье, Приморье, Казахстане, Кольском п-ве. В водах этого типа значительно меньше органических веществ, поэтому основным состоянием фтора является $F^- (>90 \%)$.

Высокая растворимость соединений фтора с натрием обуславливает возможность его высоких концентраций в подземных водах натриевого состава с высокой величиной Na/Ca отношения даже в водовмещающих породах с его кларковыми содержаниями. А достаточно высокий кларк равный $n \cdot 100 \text{ мг/кг}$, обуславливает возможность формирования вод с повышенными концентрациями F в любых водовмещающих породах.

С резко выраженной особенностью накапливаться в натриевых водах, связано и формирование его ореольных концентраций в районах фтороносных месторождений. В районах месторождений основного минерала фтора – флюорита (CaF_2), его концентрации в подземных водах незначительны, что связано с низкой растворимостью этого минерала ($0,015 \text{ г/дм}^3$). Напротив, в породах, содержащих NaF (виллиомит), содержание F в подземных водах может достигать 19 г/дм^3 .

Распределение F в подземных водах подчинено горизонтальной и вертикальной гидрохимической зональности. Его количество увеличивается до $n \cdot 10$ мг/дм³ и более в содовых водах аридных территорий. В вертикальной зональности – это маломинерализованные гидрокарбонатно-натриевые воды.

Фтороносные воды наиболее распространены во фтороносных металлогенических провинциях (Средняя Азия, Забайкалье, Приморье, Хабаровский край)

При учете токсического воздействия F следует помнить, что биохимическое действие элементов изменяется в зависимости от тех химических состояний, в которых они находятся в воде. Так, фтор, будучи токсичным для человека при содержании $>1,5$ мг/дм³, в случае существования в виде простого иона F^- , перестает быть таковым при нахождении его в виде BF_4 . [Крайнов и др., 2004]. Аналогично снижается токсичность при образовании комплексных соединений с Al и Fe . Уменьшению токсичности по фтору также способствует увеличение содержания Ca в подземных водах. Таким образом, наиболее вредным воздействию обладают воды HCO_3-Na состава, характеризующиеся минимальным (<10 мг/дм³) содержанием Ca и преобладанием (среди состояний фтора) простого аниона F^- .

6.2.3 Жесткость и агрессивность маломинерализованных вод

6.2.3.1 Жесткость воды

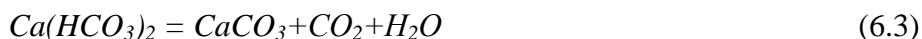
Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворенных солей кальция и магния, состав которых в маломинерализованных водах следующий: $Ca(HCO_3)_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $Mg(HCO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$. Наличие этих соединений приводит к тому, что жесткая вода плохо мылится, образует накипь на стенках котлов, непригодна для многих производств (сахарного, кожевенного).

Жесткая вода плохо мылится, потому что в ней происходит реакция:



где R – анион жирной кислоты, входящий в состав мыла (натриевой соли жирной кислоты). Кальциевые и магниевые соли жирных кислот нерастворимы и выпадают в осадок, разрушая мыло.

Накипь на стенках котлов при кипячении образуется вследствие реакции термического разложения бикарбонатов кальция и магния при температуре 100°C:



Карбонат кальция, как малорастворимое соединение выпадает в осадок, т.е. образует накипь.

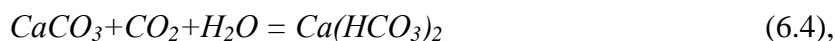
Различают четыре вида жесткости: общая, карбонатная, устранимая (временная), неустраняемая (постоянная, некарбонатная).

Карбонатная жесткость численно равна сумме ммоль HCO_3^- и CO_3^{2-} в 1 дм³. Это – расчетная величина и в основном определяется содержанием в воде бикарбонатов кальция и магния. *Устранимая жесткость* по физическому смыслу тождественна карбонатной жесткости, но определяется экспериментально и представляет собой разность между содержанием соединений кальция и магния до и после длительного (1 час) кипячения. Эта величина обычно на 1-1,5 ммоль/дм³ меньше карбонатной благодаря тому, что часть карбонатов кальция и магния остается в растворе. *Неустраняемая (некарбонатная) жесткость* обусловлена, в основном, наличием сульфатных и хлоридных солей кальция и магния. *Общая жесткость* обуславливается суммой всех солей кальция и магния.

Количественной мерой общей жесткости является сумма миллиграмм-эквивалентов (в международных единицах – миллимолей) кальция и магния в единице объема (мг-экв/дм³, моль/дм³). По величине общей жесткости различают воды (мг-экв/дм³): очень мягкие – до 1,5, мягкие – 1,5-3, умеренно жесткие – 3-5,4, жесткие – 5,4-10,7 и очень жесткие – более 10,7. Мягкими являются грунтовые воды Севера, воды, связанные с кристаллическими породами, дождевые, речные. Повышенной жесткостью обладают воды карбонатных пород. Для питьевых целей в России используют воды с жесткостью до 7 мг-экв/дм³, в странах ЕС – до 2 мг-экв/дм³.

6.2.3.2 Агрессивность воды – показатель способности воды к разрушению материалов (цемента, бетона, металлов) строительных сооружений. Различают несколько видов агрессивности: углекислотная, общекислотная, сульфатная, магниевая, электрохимическая.

Углекислотная агрессивность проявляется в разрушении карбоната кальция, входящего в состав бетона, под действием так называемой агрессивной, т.е. избыточной по сравнению с равновесной, части свободной угольной кислоты. При избытке в растворе CO_2 происходит реакция:

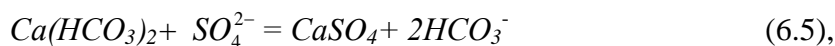


т.е. происходит переход части карбоната кальция в значительно более растворимый бикарбонат, что приводит к частичному разрушению бетона. Содержание $\text{CO}_{2\text{агр}}$ растет с уменьшением pH природных вод.

Общекислотная агрессивность свойственна водам при низких значениях pH . Ионы H^+ , нейтрализуя ионы, OH^- образующиеся при диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цементного камня, способствуют его дальнейшему растворению. Поэтому допустимые значения pH воды,

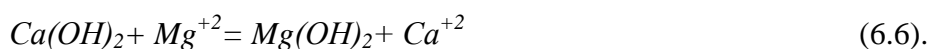
контактирующей с нормальным (некислотостойким) бетоном не должны быть ниже 5-6 единиц.

Сульфатная агрессивность присуща водам с высоким (более 280 мг/дм³) содержанием иона SO_4^{2-} и связана с тем, что сульфаты кальция значительно более растворимы, чем гидрокарбонаты и карбонаты кальция. Происходит реакция обмена:



вследствие которой бетон разрушается.

Магнезиальная агрессивность проявляется при содержании магния в водах более 750 мг/дм³ и вызывается процессами катионного обмена Ca^{+2} бетона на Mg^{+2} воды, которые приводят к образованию в теле бетона рыхлого осадка гидроксида магния по реакции:



Электрохимическая агрессивность связана с содержанием в водах растворенного кислорода, окисляющего металл:



В результате образуется гидроксид металла (ржавчина), т.е. металл разрушается.

6.2.3 Гидрохимическая характеристика основных видов промышленного загрязнения

6.2.3.1 Общие сведения

Загрязнение подземных вод – это вызванное хозяйственной деятельностью такое изменение качества вод, которое привело к невозможности их использования в первоначальных целях. Основным загрязнителем подземных вод являются так называемые сточные воды, под которыми понимают воды, использованные для тех или иных производств и коммунально-бытовых нужд. Сточные воды подразделяются на неочищенные, недостаточно очищенные и нормативно-очищенные. Основные загрязнители подземных вод – это промышленные, животноводческие, сельскохозяйственные и коммунально-бытовые стоки. В последнее время все более опасным становится радиоактивное загрязнение подземных вод, оно выделяется как особый вид загрязнений. При оценке качества подземных вод используют список ПДК растворенных веществ. Надо сказать, что число вредных веществ, нормируемых в этом перечне, непрерывно увеличивается вследствие усложнения химического состава стоков загрязняющих веществ.

Промышленное загрязнение включает весьма много неорганических и органических компонентов. Среди них находятся как макрокомпоненты (Cl , SO_4 , HCO_3 , Na , Ca , Mg), так и очень многие микрокомпоненты (Cu , Zn , Pb , Mn , Fe , F , Be , As и др.). Важно то, что основной

частью промышленных стоков являются вещества, не свойственные естественным процессам формирования химического состава подземных вод.

Так, среди неорганических веществ известны цианиды и роданиды, которые никогда не образуются в природе. Цианиды – это соли синильной кислоты – HCN (KCN – цианид калия). А многие металлы, обычные в промышленных стоках (Cu , Zn , Pb , Ni , Cr), в природе могут иметь только локальное распространение (ареалы рудных месторождений). Промышленное загрязнение в подземные воды попадает при фильтрации сточных вод из накопителей и шламохранилищ.

Отмечается, что в атмосферных осадках, питающие подземные воды промышленных районов, концентрации As , Se , Sb , Cu , Zn , Pb , Hg и ряда других элементов в десятки и сотни раз превышают фоновые, что связано с загрязнением газодымовыми выбросами. В некоторых регионах постоянно выпадают кислые дожди с $pH < 4$, а также щелочные осадки с pH до 9 и очень высокими концентрациями вредных элементов.

Нередко имеют место утечки технологических растворов из цехов и мест складирования химического сырья. Например, утечки стоков из гальванических цехов содержат цианиды, кадмий и хром.

Достаточно крупным источником загрязнения подземных вод является работа автомобильного транспорта. Изучение химического состава грунтовых вод вдоль шоссе дорог показало прогрессирующее увеличение в водах концентраций токсичных элементов, особенно свинца и соединений азота.

Сельскохозяйственное загрязнение связано с выносом из почвы ядохимикатов и удобрений дождевой или ирригационной водой, т.е. в подземных водах возрастают концентрации соединений азота, фосфора, калия, различных органических веществ. Значительная часть соединений азота, фосфора и калия, вносимых с удобрениями, не усваивается растениями и уходит в подземные воды. В результате в сельскохозяйственных районах концентрация этих веществ в водах верхних горизонтов непрерывно увеличивается. В следствие внесения калийных удобрений в ряде регионов (Украина, Белоруссия, Подмосковье) происходит изменение соотношения между натрием и калием в сторону калия. Уже известны случаи, когда отношение Na/K становится < 1 , при том, что в природных подземных водах это отношение обычно > 10 .

На участках утечки силосных стоков и отходов животноводства в подземных водах увеличивается содержание азота (особенно NH_4^+), H_2S , фенолов и др. органических веществ. При этом отмечается закономерное снижение Eh подземных вод. Причина заключается в том, что ВРОВ, содержащиеся в стоках, активно окисляются кислородом подземных вод, в результате концентрация O_2 в них уменьшается и, соответственно, уменьшается и их ОВП. В

связи с этим резко увеличиваются концентрации элементов, мигрирующих в восстановительных условиях: P^{3+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , H_2S

Коммунально-бытовое загрязнение обычно носит локальный характер и связано с утечками из коммунальных сетей и полей фильтрации. Такое загрязнение обычно характеризуется повышенным количеством бактерий (часто болезнетворных) и ПАВ, входящими в состав моющих средств. При бытовом загрязнении могут возрастать минерализация, общая жесткость, концентрации NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , P^{3+} , органических веществ. Содержание последних приводит к снижению Eh и накоплению в водах переменновалентных соединений в низших формах окисления: P^{3+} , Fe^{+2} , NH_4^+ , H_2S .

6.2.3.2 Геохимические особенности веществ, наиболее загрязняющих подземные воды

Азот (N)

Как уже было сказано, в природных водах в условиях естественного формирования соединения азота накапливаются незначительно. Внесение больших количеств нитратных удобрений, сброс навозных стоков, а также выбросы промышленных газов нарушают природное равновесие и приводят к резкому обогащению подземных вод азотистыми соединениями. Происходит это потому, что все соединения азота, кроме N_2 , имеют очень высокую растворимость (сотни г/дм³).

Аммиак и двуокись азота, имеют хорошую растворимость, максимальную NH_3 – 526 г/дм³, кроме того, при растворении химически взаимодействуют с водой. Так, образующийся в ряде промышленных производств диоксид азота реагирует с водой атмосферных осадков, образуя смесь азотной и азотистой кислот:



Дальнейшая диссоциация этих кислот приводит к снижению pH осадков и формированию кислотных дождей.

Аммиак при растворении образует слабую щелочь:



т.е. pH среды увеличивает.

Значительная растворимость нитратов и нитритов с основными катионами подземных вод, а также аммония с анионами, означает, что для них практически отсутствует барьер растворимости, т.е. ни один компонент химического состава подземных вод не может ограничить их накопление. При концентрировании растворов содержание соединений азота только увеличивается.

Со способностью соединений азота накапливаться с ростом минерализации подземных вод и, особенно, при испарительном концентрировании, связано увеличение фонового содержания нитратных соединений в аридных зонах и отмечается положительная корреляция между содержаниями нитратов и хлора. Поэтому в этих климатических районах внесение больших масс удобрений особенно часто приводит к повышению концентраций нитратов свыше ПДК. В грунтовых водах гумидной зоны нитраты обычно разлагаются бактериями с образованием свободного азота, т.е. задерживаются на биохимическом восстановительном барьере (см. реакцию 3.34)

Единственный путь осаждения соединений азота в твердую фазу – сорбционный. Но в природных гидрохимических условиях сорбироваться может только NH_4^+ . Причина заключается в том, что основными сорбентами в приповерхностных условиях являются глинистые образования, частицы которых в условиях обычных грунтовых вод, имеют отрицательный заряд и сорбировать анионы не могут. Катион же NH_4^+ сорбируется очень активно, а также способен вытеснять Na^+ и K^+ при ионном обмене.

В настоящее время во многих странах известны подземные воды, содержащие концентрации азотных соединений, превышающие ПДК. Основной причиной увеличения их концентраций является внесение сельскохозяйственных азотных удобрений – селитр: (NH_4NO_3 , $NaNO_3$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$). Аммиачные и нитратные удобрения содержат 15-50 % азота, но известно, что из вносимых удобрений до 60 % их количества не усваивается растениями, а уходит в подземные воды путем инфильтрации через зону аэрации.

Обычно максимум концентраций нитратов приурочен к самым верхним горизонтам грунтовых вод, до глубины 10 м. Однако скорость их движения составляет 1-5 м/год, поэтому во многих регионах, где длительное время используются азотные удобрения, высокая концентрация нитратов наблюдается уже на глубине 60-100 м, причем не только в грунтовых водах, но и в водах напорных водоносных горизонтов.

Наиболее тяжелые случаи загрязнения связаны с преобладанием в верхних горизонтах аммонийных соединений азота, т.к. они обладают значительно большей токсичностью. Такие тяжелые ситуации складываются в районах распространения животноводческих стоков, в поселках, лишенных централизованной канализации, а также тогда, когда в подземные воды поступают стоки промышленных азотно-туковых предприятий. Известны экстремальные случаи, когда в подземных водах районов таких предприятий концентрация NH_4^+ увеличивалась до 15000 мг/дм^3 , при этом значение pH возрастало до 12, а Eh уменьшался до +100 мВ и менее. Есть примеры и больших концентраций NH_4^+ в стоках: Так, в стоках свиноводческих ферм известны концентрации аммония до 80000 мг/дм^3 , а концентрации

1000-10000 мг/дм³ являются обычными. Даже в «осветленных» стоках после биологической очистки, NH_4^+ содержится в количестве несколько десятков мг/дм³, при формуле:

$$M_{1,3} \frac{HCO_3 \ 61 \ NO_2 \ 27 \ Cl \ 12}{NH_4 \ 53 \ Ca \ 26 \ Mg \ 21}$$

В случае поступления больших количеств органических веществ и аммонийных ионов в воды верхних водоносных горизонтов, уже в них создаются восстановительные условия, потому что кислород подземных вод быстро расходуется на окисление аммония. В результате содержание O_2 снижается до нуля, а Eh уменьшается до +100 мВ и ниже. Такая ситуация называется инверсией Eh и *обратным типом изменения миграционных форм азота*. Прямой тип – это когда изменение миграционных форм азота вниз по разрезу происходит по обычной схеме: $NO_3^- - NO_2^- - NH_4^+$

В районах, где в верхних горизонтах снижен Eh, вследствие расхода O_2 на окисление органических веществ и аммонийных соединений, а аммонийные ионы продолжают поступать, они уже не будут нитрифицироваться (окисляться) микроорганизмами, т.к. O_2 отсутствует. Сейчас во многих сельскохозяйственных регионах вследствие снижения Eh грунтовых вод процесс нитрификации подавлен или вообще отсутствует.

Единственная возможность осаждения NH_4^+ – это его сорбционное (ионообменное) осаждение мелкодисперсными глинистыми образованиями. Но сорбционное действие мелкодисперсного глинистого барьера в зоне распространения загрязненных вод ограничено, потому что ионообменный комплекс глинистых минералов в районах загрязненных стоков быстро заполняется как NH_4^+ , так и другими катионами (в том числе двух- и трехвалентными) и глины уже не способны осаждают NH_4^+ из подземных вод.

Фосфор (P)

В условиях естественного формирования подземные воды не содержат значительных количеств фосфора, за исключением некоторых локальных случаев (см п. 4.5), но сточные воды могут содержать соединения фосфора в количестве $n \cdot 100$ мг/дм³, максимально до 5 г/дм³. Кроме того, в сельскохозяйственных районах применяют удобрения, содержащие фосфаты, а именно: суперфосфат – $Ca(H_2PO_4)_2$ и аммофоску – $NH_4(H_2PO_4)_2$, которые являются кислыми солями фосфорной кислоты. Соответственно увеличивается и содержание фосфора в подземных водах. Примерный химический состав подземных вод, загрязненных соединениями фосфора:

$$M_{1,3} \frac{SO_4 65 PO_4 26 Cl 6}{(Na + K) 48 Mg 34 Ca 18}$$

Из подземных водах фосфор выводится тремя путями:

а) Фосфор активно усваивается растениями и другими организмами, поэтому инфильтрационные воды по мере продвижения в почвах лишаются сколько-нибудь заметного содержания фосфатов;

б) Анионы ортофосфорной кислоты образуют малорастворимые соединения с *Ca*, *Mg*, *Fe*, *Al*;

в) Соединения фосфора из кислых и околонефтральных вод сорбционно соосажаются с гидроксидами *Fe* и *Al*.

Таким образом, в природных условиях миграция фосфора ограничивается барьером растворимости, барьерами кальция и железа, биохимическим барьером.

Происходит закономерное снижение концентраций фосфора при увеличении глубины формирования подземных вод, поскольку с глубиной увеличиваются концентрации Ca^{2+} и Fe^{2+} – осадителей фосфатов. Так как концентрация Fe^{2+} растет одновременно со снижением *Eh*, то в естественных условиях формирования содержание фосфора уменьшается одновременно со снижением *Eh*.

Однако установлено, что в загрязненных водах геохимия фосфора часто не подчиняется вышеперечисленным положениям. Более того, в таких водах особенности геохимии фосфора оказываются прямо противоположными, т.е. высокие концентрации фосфора сосуществуют с высокими концентрациями Ca^{2+} , Fe^{2+} и другими осадителями фосфатов.

Причина, вероятно, заключается в кинетике образования фосфата железа (вивианита) и фосфата кальция. Они образуются в результате сложных многоступенчатых реакций, поэтому для их образования необходимо длительное время, несоизмеримое со временем образования самих загрязненных вод. Кроме того, в загрязненных водах часто присутствуют значительные количества ОВ, которые образуют комплексные соединения с *Fe*, препятствуя, таким образом, его соединению с анионами фосфорной кислоты.

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

Эти металлы в естественных условиях практически не накапливаются в подземных водах, за исключением зон окисления сульфидных месторождений.

Однако существуют промышленные стоки, представленные кислыми водами с высокими значениями *Eh* и низкими рН – это стоки металлургических производств, стоки горно-обогатительных предприятий, а также подземные воды, откачиваемые с сульфидных

месторождений. Такие загрязненные воды обычно являются сульфатными рассолами (минерализация 70-80 г/дм³), а их катионный состав определяется высокими концентрациями H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Низкие значения pH предохраняют содержащиеся соли тяжелых металлов от гидролиза и в кислых водах они могут мигрировать, пока среда не станет нейтральной, что требует очень большого разведения.

Однако эти кислые воды могут активно растворять карбонаты вмещающих пород, в результате чего в раствор переходят Ca^{2+} и Mg^{2+} , а тяжелые металлы осаждаются в твердую фазу:



Таким образом, для осаждения солей тяжелых металлов эффективны карбонатный и гидролитический барьеры.

Радиоактивные вещества

При измерении радиоактивного загрязнения подземных вод используют стандартную единицу – беккерель. Эта единица измерения радиоактивного загрязнения среды связана с единицами кюри (Ки) следующими соотношениями: 1 Бк=1 Распад/с= $0,3 \cdot 10^{-10}$ Ки. За удельную активность или концентрацию радиоактивных веществ принимают активность единицы массы или объема воды, например, 1 Бк/дм³

Радиоактивное загрязнение подземных вод происходит в результате ядерных взрывов, работы АЭС и стоков от них, а также аварий АЭС. Среди радиоактивных загрязнителей наиболее важными являются 3H (тритий), ^{90}Sr (стронций), ^{137}Cs (цезий), ^{144}Ce (церий), ^{239}Pu (плутоний), ^{131}I (йод), ^{60}Co (кобальт). Распространение этих радионуклидов в подземных водах в значительной степени определяется периодом их полураспада. Большинство радионуклидов нестойки и период их полураспада ограничивается временем от нескольких суток до 1-5 лет. Наиболее опасны ^{90}Sr и ^{137}Cs , поскольку их периоды полураспада составляет 30 и 33 года соответственно. Существует ореольная зональность распространения радионуклидов в подземных водах вокруг аварийных АЭС. Вблизи АЭС концентрируется ^{90}Sr , а ^{137}Cs распространяется на большие расстояния, что связано с большей растворимостью его соединений. В грунтовых водах аварийной Чернобыльской АЭС его содержание доходит до $n \cdot 10^2$ Бк/дм³.

Активные загрязнители подземных вод – старые хранилища радиоактивных отходов атомно-промышленных комплексов. Так, грунтовые воды из скважин вблизи хранилища в промышленной зоне Ленинградского специализированного комбината в 1990 г. содержали (Бк/дм³): $^3H=10^7$, $^{90}Sr=10^3$, $^{137}Cs=6 \cdot 10^2$

Такие хранилища радиоактивных отходов не только увеличивают концентрации радионуклеидов в подземных водах, но, изменяя их общий состав, делают их опасными и по другим компонентам, т.к. в них содержатся резко повышенные содержания NO_3^- (до 50000 мг/дм³) и NH_4^+ (до 50 мг/дм³), Na^+ до 16000 мг/дм³, при значениях pH до 8,5.

Химические свойства радиоактивных изотопов аналогичны свойствам их нерадиоактивных аналогов, поэтому они участвуют в химических, сорбционных и ионообменных процессах, свойственных этим элементам. Поэтому если стронций хорошо накапливается в сульфатных водах, а плохо – в карбонатных, то это же будет свойственно и радиоактивному изотопу. Если нерадиоактивный элемент хорошо сорбируется, то его радиоактивный изотоп тоже будет хорошо сорбироваться. Например, радиоактивные изотопы стронция и цезия хорошо сорбируются. Наиболее активное сорбционное осаждение радионуклидов из подземных вод происходит в зоне аэрации, которая служит геохимическим барьером, замедляющим движение радионуклидов к водоносным горизонтам. Особенно хорошо сорбируется Cs^+ , поэтому процесс его миграции, при наличии в зоне аэрации набухающих глин, резко замедляется.

К радионуклидам применимы все законы комплексообразования и обменных реакций. Поэтому при наличии конкурентов, радионуклид может переходить из сорбционного состояния опять в водную фазу, как это происходит, например, с ^{137}Cs при конкурирующем поступлении NH_4^+ с сельскохозяйственными стоками. Аналогично интенсивность сорбционных и ионообменных процессов уменьшается при процессах комплексообразования, которые препятствуют переходу радионуклидов в твердую фазу. Поэтому их наиболее активная водная миграция характерна для кислых вод с высоким содержанием комплексообразующих веществ, например, гуминовых кислот.

Нефть и нефтепродукты

ПДК для различных нефтей и нефтепродуктов находятся в интервале 0,01-0,3 мг/л. Современный фон по УВ в незагрязненных подземных водах на несколько порядков ниже ПДК, поэтому на качество воды могут влиять только нефтепродукты, искусственно привнесенные в источник водоснабжения.

Наиболее важные очаги загрязнения подземных вод нефтью и нефтепродуктами отмечаются в нефтедобывающих районах, на территориях нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, автозаправочных станций, вдоль трасс магистральных нефтепроводов, железных и автомобильных дорог. Около 2 % от мировой добычи нефти теряется при транспортировке, авариях, из-за неполного сгорания топлива.

При разливе нефть образует тонкую пленку на поверхности водной фазы, не смешиваясь с водой, поэтому даже небольшие количества разлитой нефти образуют обширные очаги загрязнения. Так, при фильтрации с поверхности 1 м^3 (около 0,8 т) нефти площадь загрязненного участка поверхностного слоя грунтовых вод потенциально может составить около 5000 м^2 , а на поверхности воды 1 т нефти способна образовать пленку площадью $2,6 \text{ км}^2$.

Мощность линз чистых нефтяных УВ и занимаемые ими площади могут быть как несколько метров, так и несколько сотен метров, что зависит от количества сбрасываемых УВ и длительностью поступления загрязнения. В результате могут возникать крупные подземные вторичные скопления УВ на поверхности грунтовых вод, вплоть до образования техногенных месторождений. Такие техногенные скопления обнаружены в России в районах нефтехранилищ, нефтеперерабатывающих заводов, нефтепромыслов, и даже бензоколонок.

Основными миграционными формами нефтяных загрязнений в природных водах являются загрязнения в виде масляной фазы, а также растворенная, эмульгированная и адсорбированная на диспергированных частичках нефть или нефтепродукты.

Отдельные фракции нефтей (керосин, бензин и др.) довольно хорошо растворимы в воде и характеризуются следующими величинами растворимости, мг/дм^3 : нефть 10-50, бензины 500, керосины 2-5, дизельное топливо 8-22. Также хорошо растворимы многие индивидуальные УВ, входящие в состав нефти. Поэтому в подземных водах, загрязненных нефтепродуктами, обнаруживаются: а) предельные УВ (алканы) – метан (растворимость 24 мг/дм^3), этан (растворимость 60 мг/дм^3) и др.; б) ароматические УВ, обладающие хорошей растворимостью – бензол (1780 мг/дм^3), толуол (515 мг/дм^3), ксилол (175 мг/дм^3).

В подземных водах загрязненных нефтью присутствуют также многие кислородсодержащие соединения: карбоновые кислоты (уксусная, салициловая, муравьиная и др.) и фенолы, растворимость которых составляет $n10 \text{ г/дм}^3$.

Дегградация высокомолекулярных соединений нефтей может сопровождаться появлением более токсичных и опасных для здоровья продуктов, чем исходные, например, канцерогенных *полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)*, а также сера- и азотсодержащих соединений. В составе ПАУ важнейшее значение имеет опасный канцероген – бенз(а)пирен. Его ПДК составляет всего $0,005 \text{ мкг/дм}^3$. Но в поверхностных и подземных водах районов нефтяных и коксохимических производств его содержание может достигать до $0,1 \text{ мкг/дм}^3$.

Крайне токсичные элементы могут содержаться в самой нефти. Так, содержание Hg в нефти может достигать до $1,5 \text{ мг/кг}$, а значения $0,05-0,08 \text{ мг/кг}$ являются обычными. Ртуть и другие металлы (Ni, Co, W и др.) ассоциируются с асфальтово-смолистыми компонентами

нефтей. При переработке тяжелые металлы накапливаются в дизельном топливе и мазуте, при сгорании которых попадают в атмосферу, а затем в почву.

Нефтепродукты удаляются из подземных вод в результате их сорбции мелкодисперсными породами, а также в результате их химического окисления и биологической деградации. Окисление и биологическая деградация нефтепродуктов происходят в водах верхних горизонтов подземных вод, содержащих кислород. В результате этих процессов уменьшается содержание O_2 и Eh. Разрушение нефтепродуктов может происходить и в восстановительных условиях в результате сульфаторедукции. Однако все эти реакции являются биохимическими, поэтому их протекание резко замедляется при низких температурах и в засушливом климате (недостаток влаги), поэтому нефтяное загрязнение особенно опасно в северных районах или, наоборот, в пустынных.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Большая часть ПАВ относится к анионактивной группе, входящей в различные моющие средства. Наиболее простая формула ПАВ – это формула мыла – $Na-R$, т.е. натриевой соли органической кислоты, где R – углеводородный радикал.

Источниками ПАВ для подземных вод являются различные бытовые стоки, а также стоки промышленных предприятий синтетического каучука, пластмасс, химических волокон. ПАВ также используются в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов пестицидов. Благодаря поверхностной активности (пенообразование, высокая смачиваемость, адсорбция на поверхностях) ПАВ не только сами хорошо мигрируют, но и способствуют миграции других, обычно плохо растворимых загрязнителей, таких как пестициды и нефтепродукты. Опасность загрязнения вод ПАВ связана также с их биологической устойчивостью.

В слабо загрязненных поверхностных водах концентрация ПАВ колеблется от 0,001 до 0,01 мг/дм³, но вблизи источника загрязнения может достигать п мг/л.

Важное геохимическое следствие попадания ПАВ в подземные воды – увеличение в них содержания фосфора. Полимерные фосфорные компоненты моющих средств ($P_3O_{10}^{5-}$ и др.) при взаимодействии с водой гидролизуются с образованием простых фосфатов $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} легко растворяющихся в воде.

6.2.4 Геохимическая типизация загрязненных подземных вод

6.2.4.1 Общие сведения

Различают два типа загрязняющих веществ:

Инертные загрязняющие вещества. Эти вещества не изменяют Eh-pH состояние подземных вод и не участвуют в реакциях комплексообразования и осаждения. Происходит простое увеличение концентрации некоторых компонентов, например, Cl^- , Br^- , NO_3^-

Активные загрязняющие вещества. При поступлении в подземные воды таких загрязняющих веществ происходит не только простой привнос отдельных новых растворенных веществ, но и изменяется общая геохимическая обстановка (среда) подземных вод, т.е. изменяются значения *pH-Eh* растворов и происходят разнообразные реакции растворения, комплексообразования и проч. К активным загрязняющим веществам относятся, прежде всего, элементы с переменной валентностью и элементы, подвергающиеся гидролизу, т.е. способные изменять и определять окислительно-восстановительные и кислотно-щелочные условия среды.

Геохимическая суть формирования загрязненных подземных вод заключается не только в формальном существовании источника стоков, но и в степени их способности изменять геохимическую среду и соответственно изменять в ней миграционные способности химических элементов. Так, кислые стоки с сульфидных месторождений растворяют вмещающие горные породы, что приводит к дополнительному увеличению в подземных водах концентраций многих химических элементов (*Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Mo* и др.), переходящих из пород в воды, и снижают *pH* подземных вод. Наоборот, стоки азотно-туковых предприятий, содержащих высокие концентрации NH_4^+ , приводят к увеличению *pH* подземных вод и к снижению их *Eh*. Одновременно в таких щелочных водах вследствие их взаимодействия с породами увеличиваются концентрации многих элементов, мигрирующих в щелочных водах (*P, Al, F, As, Hg, Zn* и др.)

6.2.4.2 Подземные воды районов техногенного загрязнения.

Рудные и угольные месторождения – мощный фактор изменения геохимико-экологического состояния среды, т.к. отработанные массы месторождений (пустая порода) термодинамически неустойчивы в геохимических ситуациях верхних водоносных горизонтов и, стремясь к равновесию с новой средой, так изменяют свой состав, что значительная часть их компонентов переходит в водную фазу складывающихся гидрохимических систем.

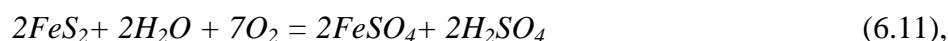
6.2.4.2.1 Подземные воды угольных месторождений

При разработке угольных месторождений откачиваются огромные массы воды с аномальным (относительно верхних горизонтов) химическим составом, которые поступают в окружающую среду. Основными агентами, влияющими на качество подземных вод угольных

месторождений, являются органические вещества, составляющие основу углей, а также степень пиритизации углей. В зависимости от степени пиритизации углей выделяются два гидрохимических типа угольных месторождений, которые различаются по качеству формирующихся в них подземных вод.

На угольных месторождениях с интенсивной пиритизацией углей уже в верхних водоносных горизонтах формируется зона кислых ($pH \sim 2-3$) сульфатных вод с высокими концентрациями токсичных элементов. Это явление особенно сильно проявлено в пределах Кизеловского угольного бассейна.

В результате окисления пирита по обычной схеме:



но с учетом его повышенного содержания в углях (до 10 %), образуются воды подобные водам медноколчеданных месторождений, т.е. не только с резко повышенным содержанием Fe^{2+} (до 4-5 г/л!), но и с резко повышенным содержанием токсичных элементов, которые концентрируются в каменных углях: *Mn*, *Al*, *Be* (первый класс опасности!), *Co*, *Ni*, *Cu* и др. Накопление этих элементов в водах происходит в результате выщелачивающего воздействия кислых вод на угольные толщи. Это делает воды, откачиваемые при шахтном водоотливе, экологически опасными, тем более что их очистка редко бывает качественной. Например, общие ресурсы подземных вод на действующих угольных месторождениях Урала в 80-х годах составляли около 500 000 м³/сут. Из этого количества для нужд самих шахт и обогатительных фабрик использовалось всего 20-25%. Остальные воды сбрасывались в близлежащие реки и водоемы.

6.2.4.2.2. Подземные воды сульфидных месторождений

Среди этих месторождений наиболее активными загрязнителями являются медноколчеданные сульфидные месторождения.

Отрицательное действие таких месторождений проявляется:

а) в создании обширных полей подземных вод с измененным *Еh-pH* состоянием и
 б) в обогащении подземных вод многими токсичными нормируемыми микроэлементами. На таких медноколчеданных месторождениях изменения химического состава подземных вод осуществляет сама рудная масса, обогащенная сульфидами, которые термодинамически неустойчивы в кислородсодержащей обстановке верхних водоносных горизонтов.

Окисление переводит труднорастворимые сульфиды (пирит FeS_2 , халькопирит $CuFeS_2$ и др.) в хорошо растворимые сульфаты (см. реакцию 6.11)

В результате процесса окисления сульфидов в подземных водах увеличивается концентрация SO_4^{2-} и многих рудных элементов. Эти реакции сопровождаются переходом в

воды значительных концентраций H^+ , что определяет снижение pH этих вод и соответственно резкое увеличение их Eh (до +800 мВ).

Некоторые примерные параметры химического состава кислых рудничных вод медноколчеданных месторождений Урала: $pH < 2-3$, $Eh \sim +400+800$ мВ, кратность превышения по ПДК: Fe ($5,7 \cdot 10^4$), Mn (4000), Al (3680), Zn (1000), Cu (7710), Pb (77)

Средний химический состав подземных вод месторождения Гайское №1:

$$M_{62,6} \frac{SO_4 88 HSO_4 11 Cl 1}{Fe 64 Al 18 Cu 9 H 9}$$

В результате вокруг медноколчеданных месторождений формируются обширные гидрогеохимические поля аномально кислых сульфатных подземных вод, характеризующееся резким увеличением концентраций многих рудных и нерудных компонентов. Среди комплекса химических элементов, формирующих аномальные гидрохимические поля, выделяются две группы: первую составляют халькофильные элементы самих окисляющихся сульфидных минералов ($Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Se, Te$); вторую – элементы, переходящие в агрессивные кислые воды из пород ($Al, Be, Si, Sc, Ga, Nb, Li, Cs$)

Среди элементов, присутствующих в подземных водах медноколчеданных месторождений, экологически наиболее опасны не сами типоморфные элементы этих месторождений (Zn, Pb, Cu), а микроэлементы, являющиеся геохимическими спутниками этих элементов, как в самих минералах, так и во вмещающих породах. К ним относятся Cd, Hg, As, Be , имеющие минимальные ПДК в питьевой воде, поэтому их концентрации всегда выше допустимых значений. В связи с распространением этих элементов в подземных водах известны массовые случаи отравления населения мышьяком и ртутью (на Урале и в некоторых рудных районах западных штатов США).

Массы рудных элементов, выносимых с месторождений подземными водами, могут быть чрезвычайно большими. Шахтные водоотливы на медноколчеданных месторождениях составляют $n 10 \text{ м}^3/\text{ч}$, что определяет вынос таких элементов, как Fe и др., в количестве нескольких килограммов в сутки.

В районах медноколчеданных месторождений кислые воды с высокими концентрациями нормируемых компонентов образуют реки (район месторождения Худес, Большой Кавказ) и озера (Гайское, Южный Урал).

6.2.4.2.3. Подземные воды месторождений редких металлов.

Наиболее значимыми среди них являются месторождения Be, Li, Ti, Cr , различных РЗЭ. Минералы, содержащие эти элементы, представлены в основном силикатами,

имеющими достаточно сложные формулы (например, берилл – $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$), но могут быть фосфаты, оксиды, фториды (CaF_2) и др.

В отличие от сульфидных месторождений, в этих породах формируются воды с повышенными pH и сниженными Eh . Главной причиной таких изменений химического состава подземных вод большинства месторождений редких элементов являются не сами рудные минералы, массы и состав которых не могут быть геохимически значимы для формирования общего химического состава подземных вод, а силикатные вмещающие породы, состав которых изменяется от нормальных гранитоидов до высокощелочных (агпаитовых) нефелиновых сиенитов. В результате гидролиза силикатных минералов в таких породах формируются преимущественно HCO_3-Na воды с pH до 11-12 и минерализацией до 40-60 г/дм³.

Такие значения pH и макрокомпонентного состава благоприятны для накопления в водах этих месторождений редких элементов (РЭ), обладающих чрезвычайно высокой токсичностью – это Be , Li , Nb , Ti , Cr , которые концентрируются в подземных водах этих месторождений в количествах, значительно превышающих ПДК.

Экологическая особенность перечисленных минералов редких элементов заключается в том, что эти минералы достаточно часто ассоциируются с ураном и торием, потому последствия гипергенных изменений (гидролиз, выветривание) заключаются не только в увеличении концентраций отдельных РЭ в подземных водах, но и общем увеличении радиоактивности.

Основные элементы этих месторождений имеют очень низкие значения растворимости гидроксидов. Это значит, что в околонеutralных средах они должны гидролизироваться с образованием гидрооксидов, выпадающих в осадок. Поэтому теоретически содержание всех рассматриваемых редких элементов в подземных водах должно быть значительно меньше 0,1 мкг/дм³. В реальности же концентрации этих элементов в подземных водах оказываются значительно больше. Причина в том, что они являются и сильными элементами-комплексобразователями, поэтому в присутствии комплексообразующих анионов (FK^{-2} и F^-) образуют растворимые комплексные соединения, которые удерживаются в околонеutralных подземных водах до значительных концентраций в $n-10$ раз превышающих ПДК (для Be – до 100 крат).

6.2.4.2.4 Воды отвалов горно-обогатительных предприятий

Это крупнейшая экологическая проблема, актуальность которой во многих горнорудных регионах уже превышает экологическую значимость самих месторождений.

Это связано с тем, что, во-первых, длительное время из рудной массы месторождений во многих регионах извлекались только основные рудные элементы, остальные же примеси,

в том числе и самые токсичные, уходили в отвалы и складировались. Во-вторых, находясь выше базиса дренирования, отвальные массы являются мощным источником этих токсичных элементов для подземных вод.

Такая экологически опасная ситуация сложилась во многих горнорудных регионах России, но особенно в пределах Урала. Урал – крупнейший горнорудный и промышленный регион России, природные ресурсы которого осваиваются уже более 300 лет. За это время в районах горнорудных и промышленных предприятий этого региона накопились огромные массы разнообразных по составу отвалов. Так, только в Свердловской области накоплено 8,5 млрд. т техногенных отходов.

Отвалы рудных месторождений Урала – это техногенные образования, которые содержат не извлеченные остатки основного производства, а также значительные массы РЭ (*Cd*, *Be*, *Hg*, *Se*, *As* и др.), которые не извлекались из первичных руд. По существу, эти накопления аналогичны рудным месторождениям, но с тем отличием, что расположены выше уровня грунтовых вод, т.е. в зоне окисления, и содержат токсичные элементы в доступных для растворения формах, следовательно, более опасны. По минеральному комплексу и концентрациям многих элементов, отвалы даже более активны, чем многие рудные месторождения.

В соответствии с типом разрабатываемых месторождений, формируются специфические подотвальные воды:

- а) кислые воды отвалов медноколчеданных месторождений;
- б) щелочные воды отвалов РЭ.

Особенности формирования химического состава этих типов вод кратко были рассмотрены в предыдущих подразделах. Приведем здесь только некоторые конкретные примеры.

Так, в приотвальных кислых поверхностных водах медноколчеданного месторождения Сибай содержание *Cd* достигает 380 мг/дм³ (!). Расчеты С.Н. Волкова (2000 г.) показали, что в той же Свердловской области с инфильтрационным стоком с отвалов вскрышных пород и хвостохранилищ (площадь 1,2 тыс. км²) за год мобилизуется не менее 24 000 т *Cd*.

От экологической катастрофы в какой-то степени спасает то, что происходит процесс самоочищения подземных вод, причиной которого является гидролиз многих минералов (в том числе таких токсичных, как *Cd*, *Pb*, *Hg*) с образованием практически нерастворимых гидрооксидов и осаждение их в твердую фазу. Процесс осаждения этих элементов может достигать до 70 %. Это означает, что значительная часть токсичных элементов уходит в твердую фазу среды, т.е. в почвы, породы кор выветривания и пр.

Еще большую экологическую опасность представляют подотвальные воды месторождений РЭ. Специфика этого типа вод заключается в том, что при околнейтральных или щелочных значениях рН и неопасном общем химическом составе вод (HCO_3-Na , HCO_3-Ca , SO_4-Ca) они содержат элементы (Ni , Cr , Be), которые образуют устойчивые комплексные соединения с анионами ФК и ГК, что препятствует гидролизу и осаждению этих элементов в виде гидрооксидов. Поэтому воды этих отвалов могут содержать ураганные концентрации Ni (до 1 мг/дм^3 и более), при сопутствующих высоких концентрациях Cr и Be – до $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

6.2.4.2.5 Воды, формирующиеся в местах полигонов твердых бытовых отходов (ПТБО) – в свалках

Свалочная масса представляет собой своеобразный геохимический реактор, где протекает комплекс физико-химических и биохимических процессов, которые изменяют общий химический состав подземных вод, концентрации в них токсичных микроэлементов и органических веществ.

Прежде всего, под свалками уже в поверхностных условиях формируются низкие положительные значения Eh грунтовых вод, что связано с затрудненным поступлением кислорода и, одновременно, высоким поступлением OB . Это создает благоприятную среду для развития анаэробных бактерий, выделяющих сероводород, что резко снижает Eh среды. Низкие значения Eh грунтовых вод в районах свалок определяют возможность накопления в них высоких концентраций самых разнообразных химических элементов, особенно низкоокисленных, образующих хорошо растворимые соединения с основными анионами подземных вод. Типоморфные химические элементы вод свалок это – Fe , Mn , Al , B , Cu , Zn , Pb , Ni , Co , Cd , Cr , As , Sr , Se , Be . Известны ураганные концентрации в водах свалок таких элементов, как Al , Zn , Cd , Cr , Ni , B .

Поскольку свалки содержат значительное количество разнообразных OB , то в водах происходит как процесс метилирования, с образованием крайне токсичных соединений Hg , Cd , Pb , As , так и образование комплексных металлоорганических соединений, удерживающих токсичные металлы в растворенном состоянии.

Под влиянием свалок формируется вся гамма околнейтральных (SO_4-Ca , HCO_3-Ca) и щелочных ($HCO_3-Cl-Na$) вод с минерализацией до 1 г/дм^3 . В этих водах могут быть чрезвычайно высокие концентрации NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , Na^+ . Кроме того, почти неизбежно образование H_2S и CH_4 , вследствие биогенных анаэробных процессов.

6.3 Промышленные подземные воды

6.3.1 Общие сведения

Промышленными называют природные воды (подземные и поверхностные), используемые как минеральное сырье для извлечения ценных элементов. Эти воды содержат концентрации данных элементов, которые обеспечивают в конкретных гидрогеологических условиях, на данном этапе развития технологии, экономически целесообразную их добычу и переработку. Из подземных вод извлекают бром, йод, бор, литий, рубидий, цезий, калий, магний, хлористый натрий (поваренная соль), сульфат натрия, стронций и др. В России подземные воды используются, прежде всего, как минеральное сырье на йод (100 %-ная добыча) и бром (60-70 % общего производства).

Кондиционные содержания элементов – это такие содержания элементов в подземных водах, которые обеспечивают экономически рентабельную эксплуатацию месторождения промышленных вод. Величина кондиционных содержаний не является постоянной величиной, а может изменяться (уменьшаться) в зависимости от технологических возможностей извлечения. При этом большое значение имеет возможность комплексного использования промышленных вод. Так, опыт показал, что при извлечении из воды только одного компонента минимальная концентрация брома должна составлять 250 мг/дм³, а йода – 18 мг/дм³. При совместном извлечении этих компонентов их минимальные концентрации уменьшаются до 200 и 10 мг/дм³ соответственно.

Но даже высокие концентрации элементов не могут быть гарантией отнесения их к промышленным. Необходимо соблюдение ещё целого комплекса технико-экономических условий: эксплуатационные запасы подземных вод, глубина скважин, динамические уровни т.д.

Круг элементов, которые можно извлекать из подземных вод, геохимически ограничен. Такие элементы должны обладать свойством накапливаться в подземных водах до таких концентраций, которые были бы конкурентно способны с их концентрациями в твердом сырье.

Способность конкретных элементов к накоплению в подземных водах можно оценить с помощью *коэффициента концентрирования*, который представляет отношение концентрации элемента в воде к его средней концентрации в земной коре:

$K_{\text{конц}} = [C_v] / [C_n]$, где $[C_v]$ – средняя концентрация элемента в воде, $[C_n]$ – средняя концентрация элемента в породах.

Чем больше $K_{\text{конц}}$, тем больше способность элемента концентрироваться в подземных водах. Очевидно, что наибольшие значения $K_{\text{конц}}$ будут свойственны элементам, имеющим

низкие кларки и высокую растворимость природных соединений. Такими типичными элементами являются бор, бром, йод, $K_{\text{конц.}}$ которых равны 1916, 8333, 3500. В меньшей степени способность к концентрированию проявляют фтор, стронций, и редкие щелочи (литий, рубидий и цезий), $K_{\text{конц.}}$ которых составляют $n \cdot 10$. Прочие элементы, которые обычно добывают из руд, имеют $K_{\text{конц.}} < 1$. Правда, бываю исключения: мышьяк, уран и медь, которые обычно добывают из минералов, имеют $K_{\text{конц.}}$ 532, 800 и 990 соответственно, но эти значения соответствуют только к специфическим сильноокислым ($pH=1-2$) сульфатным водам зон окисления рудных месторождений. Подземные промышленные воды в основном относятся к высокоминерализованным водам и рассолам.

В подземных рассолах многие микрокомпоненты: *Br, I, B, Li, Rb, Cs, Sr* и др. накапливаются в количествах вполне обеспечивающих их рентабельную добычу и переработку. Так, например, промышленным считается содержание, в мг/дм³: *Br*>200, *I*>15-20, *B*>200, *Li*>10-20, *Rb*>3, *Cs*>0,5. При этом содержание брома и бора в подземных рассолах может достигать граммовых количеств.

6.3.2 Особенности накопления в подземных водах основных промышленно значимых элементов

Элементы, промышленно добываемые из подземных вод, относятся к микрокомпонентам состава природных растворов, но в определенных условиях они могут накапливаться в значительных количествах, обеспечивающих их рентабельное извлечение из подземных вод. Наиболее важными в промышленном отношении микрокомпонентами являются бром, бор, йод и редкие щелочи (литий, рубидий, цезий).

Условия повышенного накопления этих элементов в водах существенно различаются, в зависимости от их гидрохимических особенностей, которые были изложены в п. 4.5.

Исходя из особенностей природного накопления, перечислим основные типы вод, для которых характерны повышенные концентрации брома, бора, йода и редких щелочей.

Для брома самые высокие концентрации (до 10 г/дм³) зафиксированы в остаточной рапе солеродных бассейнов, захороненных в толще осадочных отложений, и для глубоких хлоридных седиментогенных рассолов. Максимальные концентрации бора свойственны водам содовых озер аридной зоны (до сотен мг/дм³), которые формируются в результате испарительного концентрирования и высокотемпературным гидрокарбонатно-натриевым (углекислым) глубинным водам (десятки мг/дм³). Высокие содержания йода (до сотен мг/дм³) известны в высокометаморфизованных и высококонцентрированных рассолах хлоридно-кальциевого типа и в подземных водах средних значений минерализации (до 100

г/л) краевых прогибов и межгорных впадин с высоким значением теплового потока. Обычно йодные воды ассоциируются с нефтяными залежами, что, вероятно, отражает генетическую связь йода с органическим веществом. Наиболее высокими концентрациями всех редких щелочных элементов (*Li*, *Rb*, *Cs*) характеризуются внутрисолевые рассолы галогенных формаций, имеющие минерализацию более 350 г/дм³ (до 600 г/дм³). Но достаточно высокие концентрации редких щелочей известны в углекислых термальных водах горно-складчатых геосинклинальных областей с минерализацией обычно в пределах 20-80 г/дм³.

6.3.3 Гидрогеохимические провинции потенциально промышленных вод

Распространение подземных вод с высокими содержаниями различных химических элементов в земной коре зонально, оно подчинено общей гидрогеохимической зональности геологических структур. Выделяют три генетических типа подземных вод (Балашов Л.С.), которые по концентрации полезных компонентов и величине эксплуатационных запасов могут рассматриваться, как перспективные на гидроминеральное сырье:

1. Пластовые рассолы артезианских бассейнов, содержащие галогенные формации; меж- и подсолевые рассолы таких структур содержат крупнейшие запасы *Li*, *Rb*, *Cs*, *K*, *Sr*, *Br*, *B*, *I* (Ангаро-Ленский и Припятские бассейны, Мичиганский бассейн США и др.)
2. Углекислые воды альпийской зоны горно-складчатых областей, содержащие углекислые хлоридные воды, в которых может быть повышено содержание *Li*, *Rb*, *Cs*, *B*.
3. Парогидротермы областей современного вулканизма, которые могут быть источником редких щелочей, бора, а также *HCl* и *HF*.

Наиболее широко распространены воды 1-го типа, которые являются основным источником гидроминерального сырья на *Br*, *B*, *I*. В водах 2-го и особенно 3-го типов присутствуют *Li*, *Rb*, *Cs*, *B*, *F*, *Si*, *As* и др. В последних двух типах вод концентрации йода, брома и стронция невелики и не представляют промышленной ценности.

Перспективы данных гидрохимических провинций неравноценны, поскольку необходимы не только концентрации элементов, но и соответствующие запасы подземных вод, а также рентабельность разработки. Так, галогенные формации имеют минимальные эксплуатационные запасы и затрудненность их освоения (высокая общая минерализация подземных вод). Углекислые подземные воды альпийской зоны имеют низкие эксплуатационные ресурсы. Перечисленные недостатки менее значимы для структур краевых прогибов и межгорных впадин. Рассолы их при разнообразной минерализации (от 20 до 250 г/дм³) могут содержать промышленные концентрации всех выше перечисленных компонентов и одновременно иметь значительные эксплуатационные ресурсы. Поэтому

наиболее часто месторождения промышленных вод разведываются и эксплуатируются именно в пределах краевых прогибов и межгорных впадин.

Надо представлять, почему те или иные компоненты накапливаются именно в определенных типах вод. Так, бром, бор, йод и стронций (который является геохимическим аналогом кальция) накапливаются при концентрировании растворов, вследствие высокой растворимости их природных соединений (хлорида – для стронция). В щелочных углекислых водах накапливаются кремниевая кислота, фтор, бор, мышьяк. Повышенные содержания редких щелочей характерны как для хлоридных высококонцентрированных рассолов (концентрирование морских «маточных» растворов и выщелачивание из вмещающих пород), так и для относительно мало минерализованных (минерализация 30-50 г/дм³) высокотемпературных вод тектонически активных областей. В последнем случае повышенные концентрации обеспечиваются интенсивным выщелачиванием этих элементов из пород высоко температурными водами. Повышенные содержания йода обычно связаны с водами нефтяных месторождений, т.е. с органическим веществом. Повышенные содержания бора и галоидных кислот в парогидротермах генетически связаны с магматическими очагами, т.е. эти компоненты имеют эндогенное происхождение.

Основные запасы промышленных вод сосредоточены в провинциях древних докембрийских платформ (Русская, Сибирская) и эпипалеозойских плит (Западно-Сибирская). В провинциях горно-складчатых областей они развиты ограниченно, главным образом в межгорных впадинах и предгорных прогибах, а также в районах крупных региональных разломов, в частности в областях современного вулканизма.

На Русской платформе основные запасы промышленных вод сосредоточены в карбонатных и терригенных отложениях Волго-Камского артезианского бассейна. Значительно меньше промышленных вод в глубоких частях тектонических впадин и прогибов в Московском бассейне, в Прикаспийской впадине. В пределах Западно-Сибирской плиты в юрских и меловых отложениях минерализация пластовых вод до 20 г/дм³ не дает промышленных концентраций брома и бора, но концентрации йода часто бывают кондиционными (10-15 мг/л). Высокая водообильность также увеличивает эффективность разработки. В Ангаро-Ленском бассейне в карбонатных соленосных отложениях кембрийского возраста содержатся высококонцентрированные (минерализация до 600 г/дм³) хлоридно-кальциевые рассолы, в которых количество калия доходит до 40 г/дм³, стронция до 6 г/дм³, брома до 9 г/дм³. Эти уникальные рассолы являются настолько ценным химическим сырьем на многие элементы, что некоторые специалисты считают их разработку более перспективным направлением, чем добыча нефти в данном регионе.

6.4 Минеральные (лечебные) воды

6.4.1 Общие сведения

Лечебными минеральными называют воды, обладающие бальнеологическими свойствами благодаря наличию в их составе различных минеральных, органических и радиоактивных веществ, растворенных газов, в терапевтически активных концентрациях.

Они содержат такие компоненты, как Fe , As , H_2SiO_4 , Br , I , нафтенновые кислоты, растворенные газы: CO_2 , H_2S , Rn и др. в количествах значительно больших, чем в пресных водах, но значительно меньших, чем в соленых и рассольных водах, когда их содержание уже становится опасным для здоровья. В минеральных водах относительно повышенные содержания этих компонентов играют роль биологически активных веществ, что и позволяет использовать содержащие их воды в лечебных целях.

Углекислые и сероводородные воды, содержащие до $0,5 \text{ г/дм}^3$ CO_2 , и H_2S используются для лечения желудочно-кишечных заболеваний; железистые воды, содержащие Fe от 33 до 150 мг/дм^3 используют для лечения малокровия; бромные и йодные воды, содержащие $Br > 25 \text{ мг/дм}^3$ и $I > 5 \text{ мг/дм}^3$, используют для лечения нервных болезней; кремнистыми водами, содержащими $H_4SiO_4 > 50 \text{ мг/дм}^3$, лечат кожные заболевания; и т.д. Часто минеральные лечебные воды являются поликомпонентными, т.е. содержат несколько биологически активных компонентов.

Минеральные лечебные воды подразделяются на воды для внутреннего (питьевые) и наружного (ванны) применения. В соответствии с ГОСТ 13273-88 выделяют две большие группы питьевых вод: лечебно-столовые с минерализацией от 1 до 10 г/дм^3 и лечебные, с минерализацией от 10 до 15 г/дм^3 , а при наличии в них мышьяка, бора и некоторых других биологически активных компонентов с минерализацией до 10 г/дм^3 . В отдельных случаях, в зависимости от химического состава, допускается применение лечебных вод и более высокой минерализации (Баталинская – 21 г/дм^3 , Лугела – 52 г/дм^3).

Существует несколько классификаций минеральных вод. Среди них наиболее известны классификации А.М. Овчинникова (1963) и В.В. Иванова и Г.А. Невраева (1967). В настоящее время наиболее используется последняя.

В.В. Иванов и Г.А. Невраев в зависимости от состава фармакологически активных компонентов и газов разделили минеральные воды на восемь основных бальнеологических групп с подгруппами по газовому составу:

- 1) углекислые (CO_2);
- 2) сульфидные (H_2S , N_2 или CO_2);
- 3) железистые, мышьяковистые и др. (N_2 , CO_2);

- 4) бромные, йодобромные и йодные (CH_4, N_2);
- 5) с повышенным содержанием органических веществ (CH_4, N_2);
- 6) радоновые (CO_2, N_2);
- 7) кремнистые термы (N_2, CH_4, CO_2);
- 8) лечебные без специфических компонентов и свойств.

Последняя группа включает лечебные минеральные воды, бальнеологическое действие которых определяется составом макрокомпонентов и величиной минерализации. К ней относятся московская (SO_4-Ca , минерализация 3,0 г/дм³), баталинская (SO_4-Na , минерализация 20 г/дм³), старорусская ($Cl-Na$, минерализация 20 г/дм³) и другие типы этой группы минеральных вод.

Существуют нормы и критерии отнесения подземных вод к категории лечебных, т.е. нижние пределы концентрации компонентов, при которых вода начинает оказывать на организм человека бальнеологическое воздействие (табл. 6.2), которые могут различаться в разных странах. На токсичные элементы существуют нормативы ПДК, которые с учетом длительности потребления несколько различаются для лечебных и лечебно-столовых вод (табл. 6.3). Учитывается и колититр, который должен превышать 100 для купальных и 300 для лечебных питьевых вод.

Температура, не являясь сама по себе бальнеологическим фактором, служит важным показателем. Наиболее рентабельны воды с температурой 35-42°C, более холодные требуют подогрева, более горячие – охлаждения.

Таблица. 6.2 Основные показатели и нормы оценки минеральных и лечебных вод (по В.В. Иванову и Г.А. Невраеву, 1967)

Показатель	М, г/дм ³	Газо- насы- щен- ность, мл/дм ³	CO ₂ , г/дм ³	H ₂ S, мг/дм ³	As мг/дм ³	Fe ₄ O ₃ мг/дм ³	Br мг/дм ³	I мг/дм ³	H ₄ SiO ₄ мг/дм ³	Rn, нК/дм ³
критерий (min)	2,0	50	1,4 купаль- ные 0,5 питьевые	10	0,7	20	25	5	50	5

Таблица 6.3. ПДК некоторых токсичных веществ для питьевых минеральных вод

Компонент	ПДК, мг/дм ³	
	лечебно-столовые воды	Лечебные воды
<i>As</i>	1,5	3,0
<i>F</i>	5,0	8,0
<i>Hg</i>	0,02	0,02
<i>Pb</i>	0,3	0,3
<i>Se</i>	0,05	0,05
<i>Cr</i>	0,5	0,5
<i>Ra</i>	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
<i>U</i>	0,5	0,5
<i>NO₂⁻</i>	2,0	2,0
<i>NO₃⁻</i>	50,0	50,0
<i>NH₄</i>	2,0	2,0
<i>ОВ (в сумме)</i>	10,0	30,0
<i>Фенолы</i>	0,001	0,001

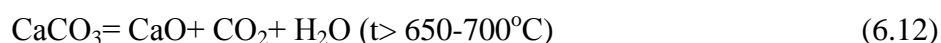
6.4.2 Углекислые воды – одна из наиболее широко известных бальнеологических групп лечебных минеральных вод, применяющихся как для ванн ($CO_2 > 1,4$ г/дм³) так и для питья ($CO_2 > 0,5$ г/дм³). Воды отличаются широким диапазоном изменения минерализации – от 0,5 до 50-60 г/дм³. По химическому составу они разнообразны, наиболее часто принадлежат к щелочно-соляным и соляно-щелочным водам, характеризуясь разными сочетаниями гидрокарбонатного, хлоридного и натриевого ионов. По температурным условиям воды холодные, теплые и горячие; иногда температура достигает 100°C. В горячих водах типична высокая концентрация кремнекислоты, составляющая сотни мг/дм³. Часто в водах присутствует много фтора (до 10-20 мг/дм³). Воды обычно имеют щелочную реакцию – $pH > 7$. В водах обогащенных фтором pH может быть более 9.

Углекислый газ содержится в большом количестве: в растворе до 2,5-4,5 г/дм³, в спонтанных газах – до 100 %. Содержание растворенного CO_2 в углекислых водах изменяется в широких пределах, оно обычно составляет 1-3 г/дм³, но в глубоких горизонтах может достигать 20-40 г/дм³. Соотношение между растворенной и свободной CO_2 , выделяющейся при выходе углекислых вод на поверхность, колеблется в пределах 1-4.

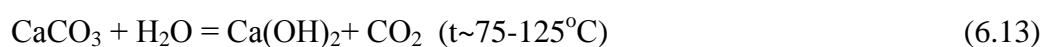
Углекислые воды характеризуются максимальной для подземных вод газонасыщенностью. Газовый фактор (соотношение между объемами газа и воды в 1 л) в углекислых водах обычно составляет 4-5, но иногда достигает 15-20. В составе спонтанных и растворенных газов углекислых вод абсолютно преобладает CO_2 (>90 %), кроме того обычно присутствует азот, метан, сероводород.

Углекислота подземных вод полигенетична, т.е. ее происхождение и накопление в водах связано с разными процессами. Основными процессами являются: метаморфическое разложение карбонатов, взаимодействие карбонатов с кислыми водами, поступление углекислоты из очагов магматизма, бактериальное и катагенное разложение органических веществ.

Однако в настоящее время общепризнано, что основными процессами формирующие газовый состав углекислых вод являются метаморфизм карбонатных пород, в меньшей степени – процессы дегазации мантии и отделение углекислоты очагами магматизма. Разложение карбонатов в процессе метаморфизма идет по схеме:



или



Углекислые воды имеют разнообразный химический состав: $\text{HCO}_3\text{-Ca}(\text{Mg})$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, Cl-Na и т.д. Всего выделяется (по А.М. Овчинникову) пять основных типов углекислых вод (табл. 6.4)

Основными составляющими углекислых вод являются: инфильтрационные атмосферные (метеорные) воды, морские (седиментационные) воды, метаморфические воды. В некотором количестве возможно участие эндогенных (мантийных) вод, но по данным изотопных исследований доля их не превышает 5-10 %.

Формирование химического состава углекислых подземных вод обычно связано с взаимодействиями в сложных системах: инфильтрационные (и седиментационные) воды-углекислый газ-породы. К основным процессам, формирующим химический состав углекислых вод, относятся растворение и выщелачивание вмещающих пород, ионный обмен, окисление и восстановление элементов с переменной валентностью (особенно соединений серы). При этом постоянный приток глубинного углекислого газа способствует интенсивному растворению (углекислотному выщелачиванию) вмещающих пород. Растворение карбонатов обеспечивает перевод в раствор ионов кальция и магния, а разложение натриевых алюмосиликатов – значительных концентраций натрия.

В районах современного вулканизма преобладающая часть углекислоты может иметь мантийный генезис. Примером вод, содержащих в основном вулканогенные газы, являются сероводородно-углекислые и азотно-углекислые fumarольные термы областей современного вулканизма (п. 4.2.3.2). Некоторые из них используются для лечения на Камчатке и Курильских островах. Эти воды имеют кислую ($\text{pH} < 4,0$) реакцию, хлоридный или сульфатный состав. Среди катионов могут преобладать Al , Fe и др.

Распространение углекислых вод, содержащих значительные концентрации углекислоты, определяется, прежде всего, наличием условий для ее генерации – современных очагов термометаморфизма карбонатных пород или вулканизма, а также соответствующей биохимической обстановки. Поэтому месторождения углекислых вод встречаются:

- 1) в горно-складчатых областях кайнозойского возраста (или тектонически активизированных в кайнозое), а также в примыкающих к ним периферических частях артезианских бассейнов;
- 2) в вулканогенных областях новейшего и современного вулканизма.

В пределах быв. СССР выделяют следующие главные области распространения углекислых вод: Карпатская, Кавказская, Памирская, Тянь-Шаньская, Саянская, Забайкальская, Приморская, Сахалинская, Камчатская, Чукотская. Вне этих провинций в более древних структурах проявления углекислых вод редки, но существуют. Так, в Красноярском крае известны Кожановские углекислые воды, в Кемеровской области – Терсинские и др.

Основными гидрогеологическими структурами, содержащими углекислые воды, являются артезианские бассейны пластово-трещинных вод в осадочных и вулканогенных породах (Кавказские Минеральные воды, Большой и Малый Кавказ, Камчатка), бассейны трещинно-жильных вод в кристаллических и метаморфических породах (Памир, Тянь-Шань, Приморье и др.), наложенные и заполненные осадочными породами впадины в пределах массивов кристаллических и метаморфических пород (структуры Забайкалья, Чешский массив).

6.4.3 Сероводородные (сульфидные) воды широко используются в бальнеологии при содержании $H_2S_{\text{общ.}} > 10 \text{ мг/дм}^3$. Основными бальнеологическими компонентами являются H_2S (растворенный газ) и HS^- . Относительное содержание H_2S и HS^- в водах связано с щелочно-кислотными условиями: в щелочной среде, при $pH > 8$ преобладает $HS^- (> 90 \%)$, в кислой, при $pH < 6$ – $H_2S (> 90 \%)$, в нейтральной – содержатся равные количества H_2S и HS^- .

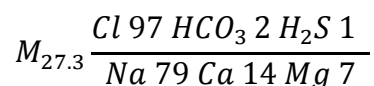
Генезис сероводорода в подземных водах может быть различным, но, в основном, это биохимическое или химическое восстановление сульфатов или магматические процессы, когда сероводород имеет эндогенное происхождение. Однако большинство минеральных вод содержит сероводород биохимического происхождения – продукт жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, для развития которых нужны определенные условия (п. 2.4).

Таблица 6.4. Основные типы углекислых вод (по А.М. Овчинникову)

Тип	Характерные соотношения между компонентами, в %-экв	Подтип	t, °C	Типичный химический состав	Минерализация, г/дм ³	Содержание CO ₂ (св.), г/дм ³	Дебит, л/сут	Характерные источники
I. Гидрокарбонатно-кальциевый (холодный)	$rSO_4 < 50\%$ $rCl < 50\%$ $rCa > 50\%$ $rNa < 50\%$ $rNa/rCl > 1$	Нарзанский	<20	$HCO_3-SO_4-Ca-Mg$	<4,0	<3,0	$100n \cdot 10^3$ $n \cdot 10^6$	Кисловодский нарзан, Бадамлы
II. Сульфатно-гидрокарбонатный преимущественно натриевый (горячий)	$10\% < rSO_4 < 50\%$ $rCl < 50\%$ $rNa > 50\%$ $rCa < 50\%$ $rNa/rCl > 1$	Железноводский (радоново-радиевый)	>37	$HCO_3-SO_4-Na-Ca$	<6,5	0,25-0,75	$100n \cdot 10^3$ $n \cdot 10^6$	Славяновский Исти-Су, Джермук
III. Гидрокарбонатно-натриевый (холодные и теплые)	$rCl < 50\%$ $rCa < 50\%$ $rNa > 65\%$ $SO_4 = 0$ $rNa/rCl > 1$	Боржомский	14-35	HCO_3-Na	<10,0	<2,0	$10n \cdot 10^3$	Боржоми, Авадхара, Ласточка
IV. Гидрокарбонатно-хлоридный натриевый (холодные и теплые)	$rCl = 35-65\%$ $rNa > 65\%$ $SO_4 = 0$ $rNa/rCl > 1$	Ессентукский	<37	$HCO_3-Cl-Na$	<12,0	<2,5	$n \cdot 10-100n$ 10^3	Ессентуки, Дзау-Суар, Малка
V. Хлоридный натриевый	$rNa > 65\%$ $rCl > 65\%$ $SO_4 < 10\%$	Арзнинский	<37	$Cl-Na$	<30,0	2,7	$100n \cdot 10^3$ $n \cdot 10^6$	Арзани, Наугейм

В.В. Иванов выделяет два типа гидрогеологических условий, в которых могут формироваться месторождения сульфидных вод. К первому относятся межпластовые водоносные горизонты артезианских бассейнов в сульфатсодержащих и обогащенных органическим веществом породах. Растворенные ОВ могут также содержаться в водах нефтегазоносных структур. К этому типу относятся многие бассейны платформенного типа европейской части России (Северо-Двинский, Волго-Камский и др.), бассейны межгорного типа (впадины Средней Азии, Кавказа и др.), артезианские склоны (Сочи-Адлерский, Приазовский и др.). С последними связаны сульфидные воды, с самым высоким содержанием сероводорода: Сочи-Мацеста – 439 мг/дм³, Талги (Дагестан) – 560 мг/дм³ и др. Воды имеют общую минерализацию 2-6 г/дм³, редко больше (Сочи-Мацеста – около 27 г/дм³), и *Cl-Na* или *Cl-HCO₃-Na* состав. Значения pH равны 6,3-7,6; величины Eh низкие – (-280 -350мВ).

В качестве примера формулы химического состава приведем состав воды одного из наиболее известных курортов сульфидных вод – Сочи-Мацеста:



Второй, менее распространенный тип, связан с приповерхностной частью разреза, где сульфатсодержащие породы залегают непосредственно под богатыми органикой торфяно-болотными отложениями, например, Хилово в Псковской области. Генерация H_2S в этом случае не столь интенсивна и содержание сероводорода не превышает 10-30 мг/дм³.

6.4.4 Железосодержащие воды применяются при лечении железодефицитных анемий («малокровии») в связи с тем, что железо входит в формулу гемоглобина. Обычное содержание железа в этом типе минеральных вод составляет 20-70 мг/дм³.

Один из наиболее известных курортов железосодержащих минеральных вод – Марциальные Воды в районе г. Петрозаводска – первый курорт, открытый в России Петром I.

Железосодержащие воды большей частью пресные многокомпонентные с минерализацией 0,2-0,6 г/дм³, *SO₄-HCO₃-Ca-Mg* состава, слабо кислые с pH 6,0-6,4.

По содержанию железа минеральные воды делятся на три группы: слабозелезистые – с содержанием *Fe* 20-40 мг/дм³; крепкие – с содержанием *Fe* 40-100 мг/дм³; очень крепкие – содержание *Fe*>100 мг/дм³.

Месторождения железосодержащих вод представлены двумя основными типами:

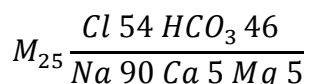
- 1) слабоминерализованные, сульфатные, слабокислые, связанные с окислением сульфидов железа (Марциальные Воды в Карелии, Джусалинские воды в Казахстане);
- 2) углекислые, преимущественно гидрокарбонатные воды, формирующиеся при углекислотном выщелачивании пород, распространены в горноскладчатых областях (Кавказ, Карпаты, Забайкалье). Например, Келечинские воды в Закарпатье. В этих водах, кроме железа, наблюдаются высокие концентрации бора (более 100 мг/дм³), мышьяка, сурьмы, алюминия.

6.4.5 Мышьяксодержащие воды в качестве основных бальнеологических компонентов содержат анионы мышьяковистой (H_3AsO_4) и мышьяковой (H_3AsO_3) кислот.

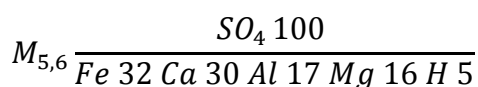
По условиям формирования они разделяются на две группы: углекислые мышьяковые воды, формирующиеся при воздействии на породы глубинных высокотемпературных вод, насыщенных CO_2 , и кислые мышьяковые воды, образующиеся в зонах окисления месторождений сульфидных руд.

Воды 1-го типа развиты в областях альпийской складчатости и современного и недавнего вулканизма (Кавказ, Сахалин, Камчатка). Обогащению вод соединениями мышьяка способствует отгонка мышьяка из пород высокотемпературными водами и преимущественно натриевый состав глубинных углекислых вод. Это слабокислые воды ($pH \sim 6$) $Cl-HCO_3-Na$ состава содержат до 120 мг/дм³ мышьяка, а также значительные концентрации бора (до 2 г/дм³), H_4SiO_4 , Fe , Br , I . Наиболее известные месторождения – Синегорск (Сахалин), Чвижепси (Кавказ).

Формула ионного состава Синегорской углекислой воды:



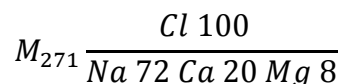
Воды 2-го типа, связанные с зоной окисления арсенопиритовых месторождений, имеют практически 100 %-ный сульфатный состав, невысокую минерализацию (3-6 г/дм³), резко пониженные значения $pH \sim 2$, а также высокие концентрации Fe , Al , Zn , Cu и некоторых других элементов. Содержание соединений мышьяка в сумме составляет 10-20 мг/дм³. В качестве примера можно привести воды источника Зуби (Грузия):



6.4.6 Бромные, йодные и йодобромные воды. К этой группе отнесены воды, которые содержат брома не менее 25 и (или) йода не менее 10-15 мг/дм³. Применяются для лечения заболеваний сосудистой и нервной системы.

Месторождения йодобромных вод обычно приурочены к глубоким частям артезианских структур, т.е. это в основном пластовые рассолы Cl-Na(Ca) состава с минерализацией от 10 г/дм³ и выше, в газовом составе которых преобладают метан и азот.

Примером могут служить воды курорта Усть-Качка (пермская область), содержащие около 700 мг/дм³ брома и 10 мг/дм³ йода:



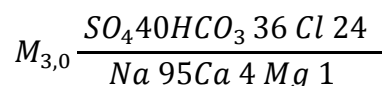
В областях молодого и современного вулканизма при наличии галогенных формаций встречаются углекислые воды с достаточно высокими содержаниями брома (до 220 мг/дм³) и йода (до 50 мг/дм³). Таковы, например, углекислые рассолы Малого Кавказа.

6.4.7 Радоновые воды. Подземные воды относятся к группе лечебных радоновых, если они содержат свыше 5 нКи/дм³ радона. Применяются при лечении различных заболеваний опорно-двигательного аппарата.

Повышенные содержания радона в подземных водах связаны с наличием в водовмещающих породах минералов радия. Специфическим источником радона являются так называемые «эмманирующие коллекторы» – породы, обогащенные минералами радия на участках сорбционных и термобарических барьеров, аккумулирующие радон благодаря высокой пористости (травертины, осадки гидроокислов железа, микропористые известняки и др.). Генетическая связь радона с минералами радия обуславливает распространение радоновых вод в массивах кислых изверженных пород и погребенных кислых интрузий, содержащих минералы радия, перекрытых осадочными породами. Радоновые воды широко развиты в пределах Балтийского щита, в Уральской, Кавказской, Алтае-Саянской, Забайкальской и других горно-складчатых областях.

Радоновые воды, как правило, мало минерализованы (<1 г/дм³), щелочные (pH до 9), SO₄-HCO₃-Ca и SO₄-Cl-Na состава, с преобладанием в газовом составе азота. При формировании в зоне разломов кристаллических пород могут иметь высокую температуру (70-80°C).

Формула химического состава радоновых вод одного из наиболее известных курортов Белокуриха (Алтай), при содержании Rn 25 нКи/л



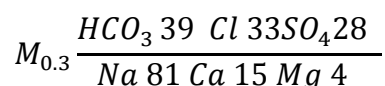
В некоторых водах этого типа радон является единственным лечебным компонентом, но чаще сочетается с лечебным действием других компонентов, прежде всего, CO_2 , H_4SiO_4 , Fe и др. Эти воды одновременно принадлежат к нескольким бальнеологическим группам и поэтому являются особо ценными.

6.4.8 Кремнистые термы. В эту группу входят термальные воды ($t > 35^\circ C$) азотные, метановые и углекислые по газовому составу, в которых основным бальнеологическим компонентом является кремнекислота, при содержании более 50 мг/дм³. Эти воды применяются при лечении кожных, нервных и сосудистых заболеваний, болезней суставов и мышц.

Кремнистые воды формируются в различных гидрогеологических обстановках и характеризуются большим разнообразием химического состава.

Наиболее известны азотные кремнистые термы, которые имеют относительно низкую минерализацию (обычно до 1,5 г/дм³), сильнощелочную реакцию (pH до 9,6-9,8), HCO_3-SO_4-Na состав, часто повышенное содержание фтора. Они распространены в горно-складчатых областях в трещинных зонах крупных разломов (Кульдур в Хабаровском крае), в пластовых горизонтах периферийных частей предгорных и межгорных впадин (источники Кавказа), в эффузивных породах областей современного и недавнего вулканизма (Паратунские источники на Камчатке).

В качестве примера можно привести воды одного из старейших источников – «Старые термы» (Тбилиси) с содержанием H_4SiO_4 34 мг/дм³:



Метановые кремнистые термы формируются в глубоких частях артезианских структур и генетически связаны с нефтеносными и битуминозными породами. Углекислые кремнистые термы распространены в горно-складчатых областях, в районах интенсивного поступления в воды глубинной углекислоты из очагов термометаморфизма.

Накопление кремнекислоты во всех типах вод связано с высокой температурой вод, усиливающей растворимость ее солей, а также щелочной реакцией, усиливающей их диссоциацию. Преобладание в катионном комплексе натрия способствует удержанию кремнекислоты в растворе в виде наиболее растворимой соли – кремнекислого натрия.

6.4.9 Минеральные воды, обогащенные органическим веществом. Самыми известными являются воды «Нафтуса» курорта Трускавец (Украина), которые применяют для лечения болезней почек и печени. Эти воды известны с 1836 г., но причина их лечебных свойств оставалась неизвестной. В 1933 г. В.И. Вернадский высказал мнение, что лечебные свойства воды «Нафтуса» связаны с летучими органическими веществами. В Трускавецких минеральных водах определено до 100 мг/дм³ и более разнообразных органических соединений (табл. 6.5), однако состав растворенных органических веществ в воде Нафтуса близок по составу к ВРОВО вод нефтяных месторождений, которые тем ни менее не обладают лечебными свойствами. Поэтому точные причины лечебного воздействия вод этого типа на организм человека до сих пор неизвестны.

По химическому составу эта пресные воды, HCO_3 - Ca - Mg состава, с низким содержанием микрокомпонентов и незначительным количеством H_2S :

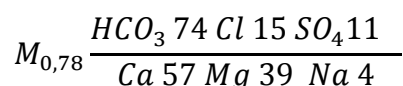


Таблица 6.5. Характеристика органических веществ, содержащихся в минеральной воде типа «Нафтуса» (по В.М. Швецу и В.А. Кирюхину, 1974), мг/дм³

С _{орг.}	50-121
Органические кислоты низкомолекулярные	0,1-0,2
Органические кислоты летучие	0,6-39,6
Фенолы	0,006-0,380
Углеводороды	2,0-4,4
Битумы	0,7-3,5
Масла	3,4-43,0
Гуминовые вещества	0,7-12,0

6.5. Теплоэнергетические воды

Теплоэнергетическими называются воды с температурой более 70-85°C. Однако в некоторых случаях для целей теплофикации используются также воды с температурой 20-35°C. Теплоэнергетические воды используются для выработки электроэнергии ($t > 100$ -180°C), горячего водоснабжения и теплофикации жилых и промышленных комплексов ($t \sim 70$ -100°C), в теплично-парниковом хозяйстве, в рыбозаводстве, для оттаивания многолетнемерзлых пород и др. ($t < 70$ °C).

Для этих целей термальные воды широко используются более чем в 70 странах мира: в США, на Филиппинах, в Исландии, Новой Зеландии, Италии, Индонезии, Японии, Венгрии и др. В России работают Паужетская, Средне-Паратунская и Мутновская гидротермальные электростанции. На подземные воды частично переведено тепло- и

горячее водоснабжение городов Махачкалы, Грозного и многих других населенных пунктов Предкавказья. Возможна гидрогеотеплофикация и в других районах России. Так, эксплуатационные ресурсы азотных терм Прибайкалья оцениваются до 1,9 млн м³/сут, Хабаровского края – до 28 тыс. м³/сут, углекислых термальных вод Забайкалья – до 320 тыс. м³/сут, Приморского края – до 80 тыс. м³/сут

Теплоэнергетические воды могут в ряде случаев попутно использоваться как промышленные, т.е. для извлечения ценных компонентов: *B, Br, I, Li* и др.

Разработаны различные технологические схемы создания «подземных котлов» (закачка в недра холодной и извлечение горячей воды), использование «теплообменников» для «передачи» тепла подземных вод искусственным теплоносителям.

Повышенную температуру подземные воды приобретают в 2-х случаях:

1) нагрев в региональном тепловом поле в соответствии с геотермическим градиентом (рис. 6.1);

2) нагрев от локального высокотемпературного теплоносителя (магматический очаг, интрузивное тело) (рис. 6.2).

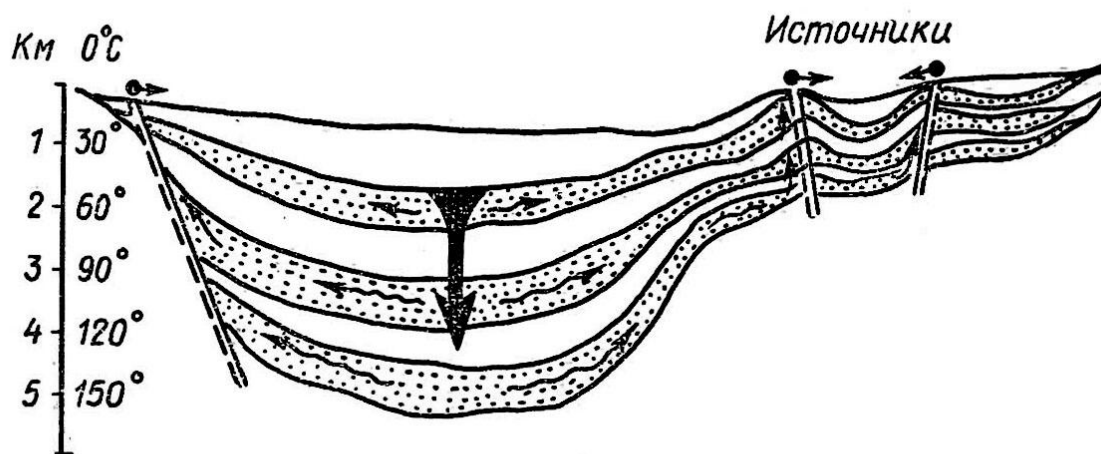


Рис. 6.1. Схема образования вулканических гидротерм

В первом случае повышенную температуру получают обычные пластовые воды артезианских бассейнов, которые в среднем на глубинах 1,5-2,0 км достигают температур, удовлетворяющих промышленным требованиям (>35°C). Но одновременно они приобретают повышенную минерализацию (обычно более 100 г/дм³, но возможно и 200-

300 г/дм³), что может стать препятствием для использования вод в теплоэнергетических целях.

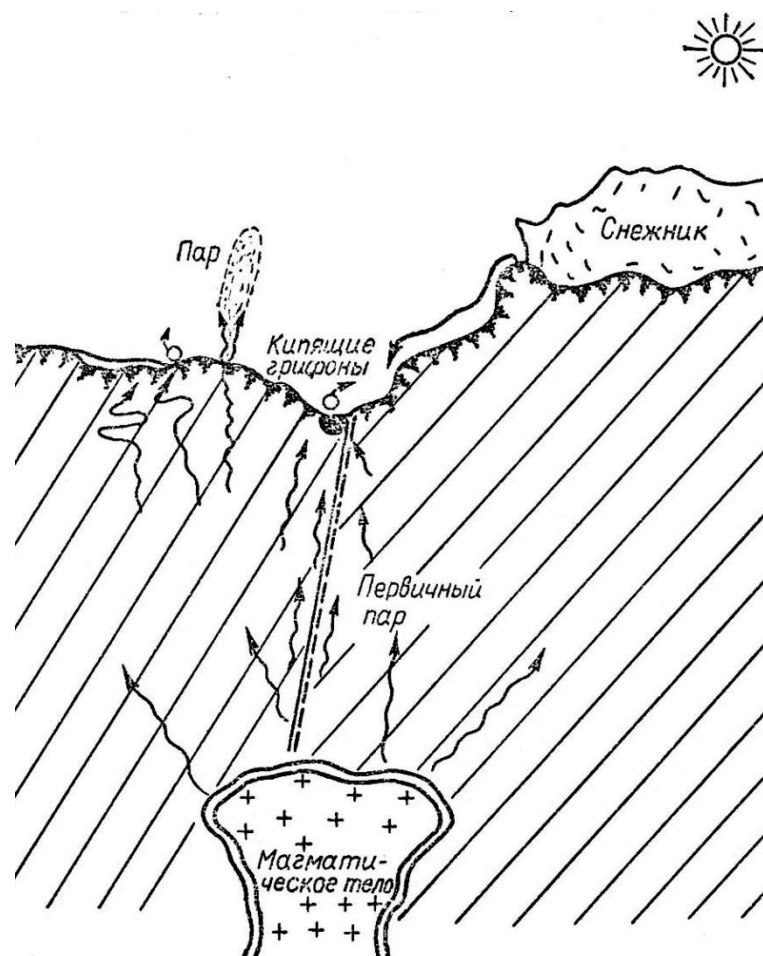


Рис. 6.2. Схема нагрева пластовых вод в региональном тепловом поле

Во втором случае образуются высокотемпературные ($t > 100^{\circ}\text{C}$) воды не высокой минерализации (до 10 г/дм³), но часто содержащие агрессивные компоненты: HCl, HF, H₂S, что затрудняет их использование.

В соответствии с условиями формирования выделяются 3-и основных типа месторождений термальных вод:

а) Пластовые воды крупных артезианских бассейнов характеризуются обширными площадями распространения и огромными естественными запасами, но при небольших эксплуатационных ресурсах. Температура вод сравнительно небольшая (60-80^oC) (Русская платформа, Западная Сибирь), но все же позволяющая использовать эти воды для нужд местного теплоснабжения. Препятствием для использования в целях теплоснабжения является часто высокая минерализация подземных вод, достигающая до 300 г/дм³;

б) Пластовые и трещинно-пластовые воды «малых» артезианских бассейнов межгорных впадин горно-складчатых областей. Для этого типа характерны значительно

меньшие площади распространения, обилие естественных гидротермальных проявлений, очень высокие величины эксплуатационных ресурсов. Они имеют средние значения минерализации (20-50 г/дм³) и температуру в пределах 50-90°C. С этими геологическими структурами связаны основные месторождения минеральных вод (Кавказ, Забайкалье, Алтае-Саянская область, Карпаты) Эти воды также могут использоваться как промышленное сырье на *Li, Rb, Cs, B, F, As*.

в) Трещинно-жильные воды горно-складчатых областей и областей современного вулканизма. Для этого типа месторождений более, чем для других, характерны низкие величины минерализации (1-10 г/дм³), высокие – до 400°C температуры. Очень характерны высокие избыточные напоры, часто достигающие сотен метров, что обеспечивает устойчивый самоизлив эксплуатационных скважин. Значительные ресурсы обладающих высоким теплоэнергетическим потенциалом парогидротерм имеются только в областях современного вулканизма и кайнозойской складчатости. Эти воды широко используются именно для термоэнергетических целей более чем в 70 странах: США, Филиппины, Исландия, Япония и др. Однако эти воды часто сложно использовать из-за сочетания очень высокой температуры и содержания агрессивных компонентов: *HCl, HF, H₂S*, поэтому для их использования часто прибегают к промежуточному теплопреобразователю. Также эти воды можно использовать как химическое сырье для получения *Li, Rb, Cs, B, HCl, HF*.

Таким образом, наиболее экономичными являются воды с незначительной минерализацией и отсутствием агрессивных компонентов (*HCl, HF, H₂S, CO₂* и др.). Они могут непосредственно направляться в турбины (в виде пара или пароводяной смеси), в отопительную или водопроводную сеть.

При высоком содержании солей или наличии агрессивных компонентов требуется промежуточный теплопреобразователь, в котором тепло воды передается вторичному теплоносителю (маломинерализованная вода или вещества и низкой температурой кипения – этилхлорид, фреон и др.), циркулирующему в замкнутом цикле. Это более дорогие, но иногда и более рентабельные установки, позволяющие осуществлять попутное извлечение из подземных вод ценных компонентов.

При промышленной эксплуатации теплоэнергетических вод предъявляются повышенные требования к их составу, в связи с чем, кроме обычных отбираются специальные технологические пробы на потенциально промышленные и агрессивные компоненты состава, а также проводятся исследования для прогноза выпадения солей в скважинах и эксплуатационных устройствах.