

Глава 2

Компоненты состава природных вод

В подземных водах содержится множество веществ, различных по своей природе, агрегатному состоянию и физико-химическим свойствам. Прежде всего, выделяют неживое и живое вещество. Неживое вещество включает минеральные и органические соединения, а живое вещество представлено разнообразными микроорганизмами, в состав которых входят специфические формы живой материи: белки, липиды, аминокислоты и др. Растворенные минеральные и органические вещества определяют химический состав подземных вод.

Химический состав подземных вод – это совокупность содержащихся растворенных минеральных и органических соединений за исключением тех, из которых состоит живое вещество.

Основные компоненты химического состава:

1. растворенные минеральные вещества;
2. растворенные органические вещества;
3. растворенные газы.

2.1 Растворенные минеральные вещества

2.1.1 Основные минеральные компоненты водных растворов

Растворенные *минеральные вещества* теоретически могут представлять все элементы таблицы Менделеева, практически же в подземных водах определяют до 70 элементов, из которых лишь небольшая часть присутствует в значительных количествах.

Основу же солевого комплекса природных вод составляет всего несколько компонентов, элементы которых удовлетворяют двум условиям: они имеют достаточно высокие кларки (т.е. высокое среднее содержание в земной коре) и обладают достаточно высокой растворимостью. Понятно, что, например, кремний (Si), который имеет второй по величине кларк после кислорода, не может быть широко представлен в подземных водах, т.к. растворимость его соединений минимальна. Или, наоборот, щелочные металлы, все соединения которых высоко растворимы, но имеют минимальные кларки.

Ионы, являющиеся типичными для большинства природных, в том числе подземных вод и, как правило, преобладающие в их составе, называются *макрокомпонентами*. Это анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} и катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Эти ионы составляют основу унифицированного комплекса анализов подземных вод и их определение, наряду с

некоторыми показателями качества и физико-химического состояния, является обязательным при любых гидрохимических исследованиях. Содержание их в подземных водах изменяется от первых мг/дм³ в грунтовых водах до сотен г/дм³ в глубоких рассолах.

В значительно меньших количествах (от нескольких мкг/дм³ до первых мг/дм³) присутствуют элементы, которые практически никогда не преобладают в солевом составе, их называют *микрокомпонентами*. Они представлены элементами, растворимость природных соединений которых очень мала или кларки которых достаточно низки. Это соединения азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфора ($H_3PO_4^-$), Fe , Al , B , Br , I , F , Sr , Mn , Ba , Co , Pb , Cu , Ni , Li , Rb , Cs и др.

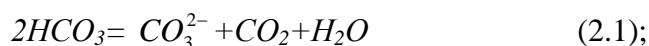
Минерализация (г/дм³, г/л, г/кг) – суммарная масса растворенных твердых минеральных веществ в единице объема или массы воды – вычисляется суммированием весовых количеств всех веществ, определенных при химическом анализе.

Сухой остаток – масса нелетучих (при $t=110-180^\circ C$) минеральных и органических соединений, отнесенная к единице объема или массы воды – определяется взвешиванием осадка, полученного при выпаривании определенного объема воды и последующем высушивании при $105^\circ C$. Величина сухого остатка используется для контроля химических анализов. Она обычно меньше величины минерализации за счет потерь при прокаливании летучих компонентов, образующихся при разложении HCO_3^- , а также органических соединений.

В концентрированных рассолах, содержащих значительные количества сульфатов и хлоридов кальция и магния, сухой остаток может быть заметно больше минерализации за счет образования кристаллогидратов, основных солей и поглощения влаги. Превышение сухого остатка над минерализацией может быть связано и со значительным содержанием органических веществ (ОВ).

Потери веса при прокаливании сухого остатка – иногда рассматривают как грубую оценку содержания воды гидратации и ОВ.

Вычисленный сухой остаток – равен величине минерализации за вычетом половины количества HCO_3^- , поскольку при прокаливании происходит разложение бикарбонатов по реакции:



а отношение $\frac{CO_3^{2-}}{2HCO_3^-} = \frac{60}{122} = 0,49$

Минерализация подземных вод изменяется в широких пределах – от первых единиц и десятков мг/дм³ в грунтовых водах кристаллических пород в гумидной зоне до сотен г/дм³ в

рассолах. Как правило, наименьшую минерализацию имеют воды, в которых преобладают самые малорастворимые соединения – силикаты и карбонаты кальция и магния. Приращение минерализации подземных вод происходит за счет появления в их составе все более и более растворимых соединений – сульфатов и хлоридов. Поэтому в определенных интервалах минерализации преобладают различные ионы.

H_4SiO_4 и Na^+	в интервале от 0,01 до 0,05 г/дм ³
HCO_3^- (CO_3^{2-}) и Ca^{+2}	от 0,05 до 0,6 г/ дм ³
SO_4^{2-} и Na^+ (Ca^{+2})	от 0,6 до 3,3 г/ дм ³
Cl^- и Na^+ (Ca^{+2})	выше 3,3 г/ дм ³

Эти градации получены путем статистической обработки огромного числа анализов подземных вод в естественных условиях формирования.

В соответствии с ГОСТом природные воды по минерализации делятся на следующие группы (г/дм³): пресные до 1; солоноватые 1-25; соленые 25-50; рассолы более 50. Для питьевых целей в соответствии с ГОСТом используются воды с сухим остатком до 1 г/дм³ (пресные воды).

Существует ряд классификаций подземных вод по величине минерализации, в которых существуют более дробные градации. Так, по А.В. Щербакову выделяют ультрапресные воды (<1 г/дм³) и умеренно пресные (0,1-0,5) воды. Так же и для рассолов по Е.В. Пиннекеру: слабые (35-150), крепкие (150-320), весьма крепкие (320-500), предельно насыщенные (>500). Существуют и другие градации. Максимальной минерализацией, известной для подземных вод (до 640 г/дм³) обладают подземные рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна.

2.1.2 Происхождение растворенных минеральных веществ в подземных водах

Одним из основных источников поступления веществ в природные воды являются горные породы. В свою очередь, горные породы состоят не из одних минералов, которые определяются оптическими (анализ в шлифах) или рентгеновскими методами. Воды, проникающие в горные породы, взаимодействуют с их *ионно-солевым комплексом*, который по современным представлениям включает: 1) твердые минералы и рассеянные химические элементы; 2) адсорбированные ионы; 3) поровые растворы.

Минералам присуща кристаллическая структура. Важным параметром кристалла является энергия кристаллической решетки, от величины которой в большой степени зависит растворимость минералов: чем выше энергия решетки, тем, в общем случае, менее растворим минерал. Горные породы в основном сложены минералами, относящимися к следующим

классам: силикаты (кристаллические породы и глины), карбонаты (известняки, доломиты), сульфаты (гипс, ангидрит), хлориды (галит), которые перечислены в порядке возрастания растворимости:

Численные величины их растворимости отличаются на несколько порядков, и, обычно, их разделяют на несколько групп, чтобы яснее представить себе величину различий (табл. 2.1). Ясно, что макрокомпоненты поступают в воды при растворении основных породообразующих минералов (за исключением силикатов и сульфидов).

Таблица 2.1. Значения растворимости основных природных соединений в дистиллированной воде и при станд. усл. (P=1 атм., t=25°C)

Степень растворимости	Соединение, в скобках – величина растворимости, г/ дм ³	Растворимость, г/ дм ³
Легкорастворимые (>2 г/ дм ³)	<i>NaCl (360), KCl (340), Na₂SO₄ (194), CaCl₂ (745), MgSO₄ (360), MgCl₂ (545), Na₂CO₃ (215), K₂SO₄ (111)</i>	> 100
Слаборастворимые (2-0,1 г/ дм ³)	<i>CaSO₄ SrSO₄</i>	2,0 0,11
Труднорастворимые (0,1-0,0001 г/ дм ³)	<i>CaCO₃ SrCO₃ ZnCO₃ Fe(OH)₂</i>	0,007 0,005 0,004 0,0005
Практически нерастворимые (<0,0001 г/ дм ³)	Силикаты, сульфиды (кроме щелочных металлов), самородные металлы	

Рассеянные элементы – не входят в кристаллическую решетку минералов. Помимо химических элементов, организованных в виде различных твердых минералов, состав которых подчиняется стехиометрическим отношениям, характерна так называемая внеминеральная, или рассеянная форма нахождения элементов. Доказательством наличия внеминеральной формы существования элементов служат многочисленные химические анализы ряда мономинеральных веществ, даже таких, казалось бы, чистых, как оптический кварц и флюорит. В них практически всегда обнаруживаются многие элементы, не предусмотренные ни формулой химического состава данного вещества, ни явлениями изоморфизма. Рассеянное состояние (внеминеральная форма существования) присуще ряду элементов, отличающихся низкими кларками (*Rb, Cs, U, Pb, Ra* и многие другие). Для понимания гидрохимических процессов важно, что переход в раствор рассеянных элементов возможен без разрушения целостности кристаллических решеток минералов. В связи с этим требуется затрата значительно меньшего количества энергии, чем при растворении веществ, идущем с разрывом решетки. Следовательно, рассеянные элементы можно считать

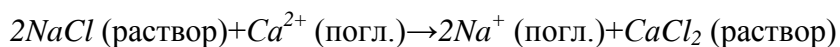
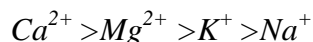
миграционно достаточно подвижными. Существованием элементов в рассеянной форме объясняется появление в растворе микрокомпонентов, которые не представлены минералогически.

Адсорбированные ионы – могут находиться на поверхности твердых тел (минералов), благодаря способности к сорбции любых твердых тел. Однако адсорбционная способность горных пород связана почти исключительно с наличием в них коллоидных частиц, поскольку более крупные частицы являются мало сорбционно активными, вследствие малой удельной поверхности. Природные коллоиды делятся на две большие группы: минеральные и органические образования. Обычно в горных породах преобладают минеральные коллоиды, которые представлены в основном глинистыми минералами, а также аморфными гидроокислами металлов (*Fe, Mn, Al*) и геля кремниевой кислоты.

Большинство природных коллоидов представлены глинистыми минералами, частицы которых обычно заряжены отрицательно. Наличие заряда у глинистых частиц обусловлено (Дегенс, 1967): а) появлением ненасыщенных валентностей, образованных «оборванными» связями» на поверхности и краях глинистых частиц при их формировании в зоне гипергенеза; б) некомпенсированными зарядами, вызванными изоморфными замещениями катионов с высокими зарядами (Si^{4+}, Al^{3+}) на катионы с более низкими зарядами (Mg^{2+}, Fe^{2+}). Некоторые авторы (Э. Дегенс) считают, что заряд глинистых частиц зависит от минерального вида глины, так, минералы группы каолинита являются положительными коллоидами. Трофимов В.Т. и др. [Трофимов и др., 2005] считают, что все глины заряжаются отрицательно. Они опираются на правило Коэна, согласно которому твердое тело получает отрицательный заряд, если его диэлектрическая проницаемость меньше, чем таковая у соприкасающейся с ним жидкости. Поскольку у воды диэлектрическая проницаемость очень велика (80-81), а у большинства твердых тел (и глин в том числе) она не выше 3-10, то глинистые частицы должны нести преимущественно отрицательный заряд. Поэтому ионы, адсорбированные на их поверхности, представлены положительно заряженными катионами: $Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+$.

Адсорбированные ионы достаточно прочно удерживаются в породе и могут не извлекаться дистиллированной водой, но они все склонны к обменным реакциям и поэтому часто даже называются *обменными* катионами. В раствор они переходят при воздействии на породу раствором, содержащим катионы с более высокой энергией поглощения или в концентрациях более адсорбированного. Энергия поглощения зависит от величины заряда иона и его размера. Кроме энергии поглощения на состав адсорбированных породой катионов и их количество влияет концентрация этих катионов в окружающей среде. В соответствии с законом действующих масс энергичнее всего поглощаются катионы,

характеризующиеся наиболее высокой концентрацией в растворе. В природных условиях - это макрокомпоненты, которые по убывающей способности поглощаться породой располагаются в ряд:



В целом адсорбированные катионы горных пород играют очень важную гидрогеохимическую роль, т.к. легко переходят из твердой фазы в раствор и наоборот.

Поровые растворы представляют собой жидкую фазу ионно-солевого комплекса пород. О наличие раствора в «сухих» по внешнему виду породах свидетельствуют два факта: они проводят электрический ток и при высушивании покрываются налетом солей.

Природа вещества порового раствора зависит, прежде всего, от условий формирования породы. Так, слабо преобразованные горные породы, находящиеся на стадии раннего диагенеза, содержат поровые воды, сохранившие в общих чертах облик морской воды, за исключением содержания сульфатов, количество которых может быть резко сокращено в результате биохимических реакций (сульфаторедукция). На стадии позднего диагенеза горные породы уже значительно изменены, и поровые растворы представляют собой сложный результат взаимодействия исходных растворов с породой и «выхода» в поровое пространство «возрожденных» связанных вод.

Максимальное изменение состава поровых растворов в процессах диагенеза и катагенеза, естественно, наиболее характерно для глинистых пород, содержащих много воды в связанном состоянии, а также способных к сорбционным процессам. Поэтому состав поровых растворов глинистых пород значительно отличается от исходных вод бассейна осадконакопления в сторону уменьшения минерализации (выход связанной воды), уменьшения количества кальция и магния (сорбция) и, напротив, увеличения содержания натрия и гидрокарбонатов.

В то же время в породах, не содержащих глинистого материала (песчаники, карбонаты) процессы уплотнения не вызывают существенного изменения концентрации находящегося в них порового раствора, поэтому остаточные поровые растворы таких пород в определенной степени отражают состав растворов бассейнов седиментации.

Поровым растворам осадочных пород принадлежит важная гидрохимическая и гидрогеологическая роль. Компоненты системы: морская вода - иловая вода - поровый раствор - гравитационная (подземная) вода связаны серией сложных превращений, ведущих, в конечном счете, к перераспределению и перестройке вещества морской воды, захваченной при седиментации. В обстановке сравнительно больших глубин (зона катагенеза) поровые

растворы при уплотнении и консолидации осадочных пород дают начало гравитационным водам различной концентрации и состава.

Многочисленными исследованиями установлено три реально существующих типа взаимоотношений между поровыми и пластовыми водами:

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

2) поровые воды менее минерализованы, чем пластовые.

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

О составе поровых растворов судят по данным отжима под большим давлением (порядка 500-1000 кг/см²) «сухих» образцов пород.

О составе всего ионно-солевого комплекса в целом судят по результатам анализа водных вытяжек из измельченных образцов пород.

Таким образом, *макрокомпоненты* в основном поступают в подземные воды при растворении породообразующих минералов вмещающих пород, а также при реакциях ионного обмена. Например, именно обменными реакциями объясняют преобладание в глубоких водах кальция, над магнием (в %-экв), в то время, как в морских водах преобладает магний.

Микрокомпоненты переходят в раствор из рассеянной формы (*Rb*, *Cs*, *U*) или изоморфно замещенной (например, *Al*, *Sr*), или при растворении минералов, присутствующих в виде примесей (например, растворение *FeS*, *FeCO₃*, *CaF₂*).

При растворении порового раствора возможно появление в пластовых водах *MgCl₂* – специфического компонента морской воды (при промывании молодых морских отложений), переход в раствор *NaHCO₃*, преобладающего в поровом растворе глинистых пород. А также в любом случае, из поровых растворов поступает *Cl*.

2.2 Растворенные газы

Среди растворенных в природных водах газов в первую очередь наблюдаются следующие: азот (*N₂*), кислород (*O₂*), оксид (*CO*) и диоксид углерода (*CO₂*) (углекислый газ), сероводород (*H₂S*), метан (*CH₄*) и его гомологи, водород (*H₂*), благородные газы: гелий (*He*), неон (*Ne*), аргон (*Ar*), радон (*Rn*). Особым газовым составом отличаются глубинные гидротермы, в которых отмечают: аммиак (*NH₃*), серный (*SO₃*) и сернистый (*SO₂*) ангидриды, хлороводород (*HCl*) и фтороводород (*HF*).

Большинство газов, (кроме инертных, которым приписывается космическое происхождение) образуются в результате различных непрерывно происходящих геохимических процессов. В соответствии с типами этих процессов можно выделить несколько генетических групп газов:

1. хемогенные;
2. радиогенные;
3. биогенные;
4. техногенные.

Хемогенные газы образуются при различных химических реакциях. Например, образование углекислого газа при действии серной кислоты серных вод на карбонаты, возникновение сероводорода при гидролитическом разложении сульфидов, образование CO_2 при термическом разложении бикарбонатов и карбонатов и т.п.

Радиогенные газы образуются при радиоактивном распаде. Например, аргон при распаде калия, гелий – при распаде урана и тория.

Биогенные газы образуются при жизнедеятельности различных живых существ: растений, животных и микроорганизмов. К числу биогенных газов относятся: O_2 , выделяемый зелеными растениями; CO_2 , выделяемый при дыхании, как животными, так и растениями; H_2 , образующийся в процессе анаэробного брожения; CH_4 образуемый метаногенными бактериями в анаэробных условиях; H_2S , образующийся при распаде белков и в процессах анаэробной сульфатредукции и др.

К *техногенным* газам следует отнести часть атмосферного CO_2 и ряд других газов, встречающихся в атмосфере в небольшом количестве, например, диоксид серы (SO_2). Кроме этого, при разложении белковых соединений без доступа воздуха (сельскохозяйственное загрязнение) образуются H_2S и NH_3

В верхних водоносных горизонтах, зоны свободного водообмена, всегда присутствуют газы *воздушного (атмосферного)* происхождения: O_2, N_2, CO_2, Ar .

Особым газовым составом отличаются болотные воды, в которых преобладает CH_4 и CO_2 . Состав *болотного газа* (%):

$$CO_2 - 9,5; CH_4 - 72,1; N_2 - 18,4.$$

В пластовых водах глубоких горизонтов, под региональными водоупорами, из состава растворенных газов исчезает O_2 и в составе газов преобладают CH_4, CO_2 и N_2 в разных соотношениях. В некоторых случаях, в подземных водах нефтегазовых месторождений значительную долю в составе растворенных газов занимает H_2S .

Если в пробе глубинной воды обнаружился O_2 , то это значит, что в пробу попал атмосферный воздух и его надо исключить из анализа. При этом считают, что в составе

воздуха содержатся только O_2 , N_2 и Ar , присутствием остальных компонентов пренебрегают. Концентрации компонентов в составе воздуха связаны постоянными соотношениями: $N_2/O_2=3,727$; $Ar/O_2=0,044$. Поэтому, если кислород исключается полностью, то содержание азота и аргона уменьшится соответственно на $3,727 \cdot CO_2$ и $0,044 \cdot CO_2$, где CO_2 - содержание кислорода в природном газе. Вследствие этого объем пробы газа необходимо уменьшить на сумму: $CO_2+3,727 \cdot CO_2$ и $0,044 \cdot CO_2$

Газонасыщенность подземных вод называют общий объем газа, приведенный к $0^\circ C$ и нормальному давлению (0,1 МПа), растворенный в единице объема жидкости. Обычно выражается в $мл/дм^3$, $см^3/дм^3$, $м^3/м^3$, но можно выражать и в $мг/дм^3$ или $г/дм^3$. По закону Авогадро при н.у. моль любого газа занимает объем 22,4 л. Поэтому для пересчета $мл$ в $мг$ надо объем газа в $мл$ умножить на молекулярный вес газа, деленный на 22,4. При наличии смеси газов газонасыщенность равна сумме объемов всех растворенных газов.

Газонасыщенность определяется растворимостью газов в воде, которая зависит от давления, температуры, ионно-солевого состава воды и состава газа.

По закону Дальтона при наличии нескольких газов каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению.

Парциальное давление газа соответствует доле его давления в общей упругости водорастворенных газов или представляет собой давление отдельного газового компонента в составе газового раствора. Парциальное давление газа (P_i) равно общему давлению газовой смеси (P), умноженному на мольную долю газа (N_i):

$$P_i = P N_i$$

Общее давление смеси газов складывается из суммы парциальных давлений всех компонентов газовой смеси:

$$P_{общ.} = p_1 + p_2 \dots + p_i$$

Например: в воздухе (без учета содержания CO_2 и инертных газов) приблизительно содержится 1/5 часть по объему O_2 и 4/5 N_2 , следовательно, при давлении 1 атм. парциальное давление O_2 равно 0,2 атм., а N_2 – 0,8 атм.

В практике расчетов парциальных давлений часто пользуются *коэффициентами растворимости Бунзена*, которые характеризуют объем компонента газа в единице объема воды при его парциальном давлении 0,1 МПа (1 атм.).

В условиях низких давлений парциальное давление можно определить уравнением:

$$p_i = \frac{C_i}{B_i},$$

где p_i – парциальное давление компонента i в воде, C_i – объемное содержание компонента i , B_i – коэффициент Бунзена.

Давление насыщения (или упругость) газа – это то давление, которое удерживает газ в водорастворенном состоянии, т.е. это то давление, при котором весь газ находится в растворенном состоянии. В единицах СИ оно выражается в МПа (мегапаскалях).

$$1 \text{ атм} \sim 0,1 \text{ МПа} (0,10132 \text{ МПа})$$

$$P_n = \frac{V_r}{K_p},$$

где P_n – давление насыщения, V_r – объем растворенного газа, K_p – коэффициент растворимости.

Упругость растворенных газов в недрах на глубине достигает 25 МПа и выше. Ориентировочно, такие давления достигаются начиная с глубины около 2-2,5 км.

Если вода находится под давлением, большим давления насыщения, то она способна растворить добавочное количество газа. Если же давление, под которым находится вода, ниже давления насыщения, то часть газа выделится из воды.

Способность газа выделяться из раствора или растворяться в нем характеризуется величиной *коэффициента насыщения*, который представляет собой отношение давления газа к гидростатическому давлению воды:

$$K_{\text{насыщ}} = \frac{P_{\text{газа}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

При давлении газа, более гидростатического ($\frac{P_{\text{газа}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 1$), газ выделяется в свободную фазу. Газ, свободно выделяющийся из раствора, носит название *спонтанного*.

Растворимость газов, которые образуют с водой молекулярные растворы, т.е. химически с водой не взаимодействуют, при небольших давлениях (приблизительно до 5 МПа), подчиняется *закону Генри*, согласно которому количество растворенного газа (V) прямо пропорционально давлению (P) и коэффициенту растворимости (K_p):

$$V = K_p P,$$

где P – давление, K_p – коэффициент растворимости данного газа при данной температуре.

Коэффициенты растворимости газов в водах зависят от вида газа (табл. 2.2)

Таблица 2.2. Значения K_p основных газов при норм. усл. (1 атм. и 0°С), см³/дм³

N ₂	CH ₄	H ₂	O ₂	H ₂ S	CO ₂
24	56	22	49	4700	1710

Видно, что растворимость H_2S и CO_2 приблизительно на два порядка выше растворимости других газов. Это связано с тем, что эти газы химически взаимодействуют с водой. Газы, которые химически взаимодействуют с водой, образуя соответствующие соединения, называются *полярными* газами (что связано с поляризацией химической связи в молекуле). Газы, не имеющие значительной поляризации электронного облака в молекуле, химически с водой не взаимодействуют и при растворении образуют молекулярные растворы.

При более высоких давлениях существует более сложная зависимость: растворимость газов с ростом давления увеличивается, но не прямо пропорционально. Также более сложная зависимость растворимости от давления существует при неоднородном составе растворенного газа и для полярных газов.

К *полярным* газам относятся такие, широко распространенные газы, как CO_2 , H_2S , NH_3 . При растворении они образуют с водой соответствующие соединения, т.е. присутствуют в растворе в ионной форме, что обуславливает их значительно лучшую растворимость, по сравнению с неполярными газами. Так растворимость сероводорода более чем в 20 раз превышает растворимость метана в аналогичных условиях, а углекислый газ при $20^\circ C$ растворяется в 27 раз лучше, чем метан и в 58 раз лучше азота.

Растворимость газов также зависит от температуры и минерализации воды: при увеличении температуры и минерализации воды растворимость газов снижается.

Таким образом, при повышении давления содержание растворенных газов увеличивается, при увеличении температуры – уменьшается, при увеличении минерализации – уменьшается. Однако, несмотря на то, что в глубоких горизонтах повышаются температура и общая минерализация вод, газонасыщенность (как экспериментально установлено) значительно выше, чем в верхних горизонтах. Следовательно, роль давления, которое с глубиной резко увеличивается, превалирует.

Наиболее распространены в подземных водах кислород, углекислый газ, сероводород, водород, азот и метан с гомологами, из которых наиболее химически активными являются первые четыре. Основное значение в подземных водах имеют азот, углекислый газ и метан. Почти всегда преобладает один из этих газов, либо два в различных сочетаниях.

Кислород (O_2) – характерен для поверхностных вод, где его содержание доходит до 20 $см^3/л$. Происхождение атмосферное (биогенное). Вследствие большой окислительной способности кислорода, его количество вниз по разрезу земной коры резко падает и в подземных водах не превышает 1 $мг/дм^3$, обычно полностью исчезая глубже 500 м. Однако, в глубоких горизонтах земной коры, в складчатых областях, а также в вулканических эманациях иногда отмечается незначительное содержание кислорода, что связывают с

радиолизом воды. Однако, образовавшись в малых количествах, он быстро расходуется на окислительные процессы. Таким образом, кислород является индикатором связи водоносного пласта с поверхностными водами, насыщенными кислородом атмосферы.

Азот (N_2) – насыщает все природные воды, начиная с поверхностных и кончая, по видимому, магматогенными, при этом его происхождение может быть атмосферным, биологическим, магматическим.

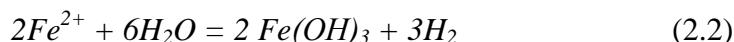
Часть азота, растворенного в водах, могла сохраниться вместе с седиментационными водами с момента осадконакопления. Значительная часть азота является биогенной, образовавшейся при разложении азотсодержащих органических веществ, меньшая – генерируется в результате разрушения нитратов денитрифицирующими бактериями. Данные по содержанию легкого (^{14}N) и тяжелого (^{15}N) изотопов свидетельствуют о том, что одна часть азота в подземных водах образуется в результате разложения органических азотистых соединений, другая – проникает из глубины и связана с процессами метаморфизма.

Растворимость азота при 0,1 МПа и 25°C (поверхностные условия) очень мала, поэтому его высокие содержания известны в основном в высокотермальных и высокотемпературных водах. В низкотемпературных, приповерхностных водах его содержание в среднем составляет 10-16 мг/дм³. Наиболее высокие концентрации азота обнаружены в подземных водах глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций, более 1000 см³/дм³ (125 мг/дм³). Максимальное содержание азота отмечается в подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья на гл. 3200 м – 1210 см³/дм³ (1500 мг/дм³). В трещинно-жильных термальных водах его количество составляет 10-15 см³/дм³. В вулканических газах содержание азота не превышает 1-6 %.

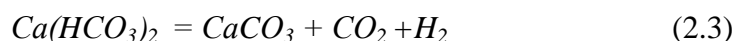
Водород (H_2) фиксируется в небольших количествах (до 100 см³/дм³), обычно его количество составляет единицы и десятки см³/дм³. Однако, в последнее время все чаще обнаруживается в подземных водах, что связано с углублением промышленного бурения, т.е. его количество нарастает с глубиной. Его высокие концентрации известны в термальных водах зон альпийской складчатости и современного магматизма, а также в подземных водах нефтегазоносных структур и районов галогенных формаций. Обычно содержание растворенного H_2 в подземных водах нефтегазоносных структур составляет единицы, десятки, сотни см³/дм³; в уникальных случаях около 1000 см³/дм³ (90 мг/дм³). Максимальное количество зафиксировано в подземных водах юрских водоносных горизонтов в Предкавказье – 1513 см³/дм³ (135 мг/дм³).

В приповерхностных условиях водород образуется в результате биохимических реакций. Выделение водорода вполне возможно при некоторых химических превращениях ОВ в осадочной толще. Об этом свидетельствуют статистические связи содержания водорода

с зонами, обогащенными ОВ и нефтяными углеводородами (УВ) в Западной Сибири. В глубоких горизонтах он образуется в результате взаимодействия расплавленных интрузивных пород (базальтов) с парами воды при $t > 500^{\circ}\text{C}$:



Углекислый газ – диоксид углерода (CO_2) пронизывает весь разрез земной коры и может иметь самое разное происхождение. В верхних частях разреза он преимущественно атмосферного (биогенного) происхождения. На стадии раннего катагенеза может образовываться при реакциях сульфаторедукции. Глубже, при достижении $t > 300^{\circ}\text{C}$ происходит термическое разложение бикарбонатов:



и карбонатов:



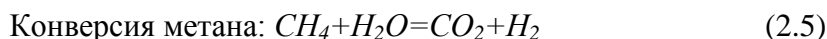
В грунтовых водах его содержание обычно составляет несколько мг/дм³. В глубоких пластовых и трещинно-жильных водах содержание CO_2 может достигать десятков г/дм³ (20-30 тыс. см³/дм³). Максимальное содержание растворенного CO_2 зафиксировано в углекислых водах района Кавказских Минеральных вод на гл. 1300 м – 40 г/дм³.

Наиболее высокие концентрации CO_2 наблюдаются на отдельных погруженных участках артезианских бассейнов, в бассейнах горноскладчатого и глыбового типов. Такие концентрации всегда связаны с зонами высоких температур и CO_2 является результатом процессов термометаморфизации углеродосодержащих (карбонатных, угленосных и др.) пород.

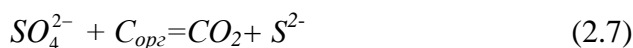
Сероводород (H_2S) может образовываться в приповерхностных условиях при анаэробных микробиологических процессах, например, в болотах. Образуется в катагенезе при биохимических процессах сульфаторедукции. В значительных количествах присутствует в вулканических газах. В глубоких пластовых водах его концентрация достигает иногда 2000 см³/л. Наиболее высокое содержание сероводорода известно в подземных водах нефтегазоносных провинций, в которые он поступает в результате термокаталитического разложения сернистых компонентов нефтей и рассеянного ОВ пород, а также в водах серных месторождений. В этих водах сероводород часто занимает одно из господствующих мест среди растворенных газов. При высоких температурах, исключая жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий, глубинное происхождение H_2S приобретает решающее значение, хотя механизм его образования еще не совсем ясен.

Данные глубокого бурения свидетельствуют о том, что газы с высокой концентрацией CO_2 и H_2S приурочены к карбонатным отложениям, контактирующим с сульфатами и

содержащими углеводороды (УВ). Их образование возможно при высоких температурах (>250-290°C) по следующим реакциям:



Восстановление сульфатов водородом и органическим углеродом ($C_{\text{орг}}$):



Метан (CH_4) и его гомологи. Метан является основной составной частью природного газа газовых месторождений (до 97 %), в значительных количествах содержится в попутном нефтяном газе. В поверхностных условиях метан выделяется со дна болот и прудов, где он образуется при разложении растительных остатков без доступа воздуха («болотный газ»).

Содержание УВ-газов, растворенных в водах Мирового океана, весьма незначительно и составляет 10^{-4} - 10^{-5} см³/дм³. При этом на долю метана приходится 94-99 %, а суммарная концентрация его гомологов редко превышает 10^{-6} см³/дм³. Предельно низкие концентрации растворенных УВ в океанических водах могут служить природным геохимическим репером. В водах нефтяных и газовых месторождений содержание CH_4 и его гомологов часто превышает 13000 см³/дм³, причем суммарное содержание гомологов (этан, пропан, бутан, пентан) на порядок ниже содержания метана. Метан постоянно отмечается в составе газопаровых вулканических эманацій (0,1-0,5 %), что отражает возможность его высокотемпературного ($t > 300^\circ\text{C}$) неорганического синтеза при взаимодействии H_2 и CO_2 :



Эта же реакция может протекать в низкотемпературном диапазоне ($t < 85^\circ\text{C}$) при участии специфических бактерий.

Таким образом, метан может поступать в подземные воды в результате:

а) биохимического разложения ОВ при участии бактерий; б) при химическом преобразовании ОВ в условиях катагенеза при погружении пород на глубины с $t > 60$ - 100°C ; в) в результате глубинного неорганического синтеза; г) при переходе из нефтяных и газовых залежей

Благородные газы (Ar, He, Rn) используются в качестве геохимических критериев, несмотря на их, как правило, ничтожные количества в природных газовых смесях.

Гелий (He) – наиболее важный из них возникает в результате радиоактивного распада урана и тория. Накапливается гелий на участках повышенной радиоактивности пород или в районах обычной радиоактивности, но при условии хорошей закрытости недр. В природных подземных газах и водах гелий присутствует всегда, но его содержание обычно очень незначительно: фоновое содержание гелия в подземных водах составляет $n \cdot 10^{-5}$ мг/дм³ ($n \cdot 10^{-4}$ мг/дм³). В трещинно-жильных водах в зонах тектонической активизации содержание гелия

может достигать $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм³. В последнее время обнаружены его высокие концентрации и в подземных водах глубоких горизонтов осадочных пород – $n \cdot 10^{-1}$ см³/дм³. Максимальное достоверное содержание гелия в подземных водах составляет 10 см³/дм³ (около 2 мг/дм³).

2.3 Растворенные органические вещества в подземных водах

В водах земной коры в микроколичествах присутствуют разнообразные органические соединения. Они находятся в растворе в ионной, молекулярной, коллоидной формах, а также в виде микроэмульсий. Закономерности распределения ОВ в водах необходимо учитывать при охране вод от загрязнений, т.к. большинство загрязнителей представлено органическими соединениями. Содержание в подземных водах растворенных углеводов (УВ) используется в нефтепоисковых целях. Кроме того, органические вещества обеспечивают лечебные свойства некоторых минеральных вод, например, «Нафтуси».

Основными источниками поступления ОВ в подземные воды являются горные породы, почвы, нефтяные залежи. Часть ОВ поступает в подземные воды в готовом виде. Это в основном химически и биологически стойкие соединения типа гумусовых веществ, фенолов, УВ. Другая часть является продуктом сложных биохимических процессов. Эти процессы можно разделить на две группы: 1) распад отмерших растительных и животных организмов, дающий начало сложным органическим веществам, безвредным с гигиенической точки зрения; 2) разложение промышленных и бытовых отходов – такие вещества являются благоприятной средой для развития некоторых болезнетворных микроорганизмов и поэтому недопустимы в питьевых водах. Косвенными показателями их присутствие служат ионы аммония, азотистой и азотной кислот, сероводорода и др.

Основными элементами воднорастворенных ОВ (ВРОВ) являются *C*, *H* и *O*, на долю которых приходится до 98,5 % его массы (табл. 2.3). На долю *N*, *S*, *P* и металлов (*Ca*, *Ni*, *V* и др.) приходится не более 1-10 %. Содержание *N* может доходить до 15,0 %, *S* – до 2,4 %.

Таблица 2.3. Элементный состав ВРОВ, %

Элементы	Содержание	
	Min.	Max.
<i>C</i>	44,5	87,5
<i>H</i>	5,5	13,7
<i>O</i>	9,1	49,3

Важнейшие характеристики ВРОВ – их общая концентрация в водах и содержание химических элементов, входящих в состав индивидуальных органических соединений: $C_{орг.}$, $N_{орг.}$, $P_{орг.}$.

Так как определение индивидуального состава органических соединений очень сложная задача, то в практике для характеристики содержания ВРОВ используют значения $C_{орг}$ или величины окисляемости.

Окисляемость (или *ХПК* – химическое потребление кислорода) измеряется количеством кислорода в составе сильного окислителя ($KMnO_4$, KIO_3 , $K_2Cr_2O_7$), требующегося на окисление всего органического вещества, содержащегося в воде. Например, предполагается, что 1 мг кислорода (O_2) или 4 мг $KMnO_4$ расходуется на 21 мг ОВ. Различают перманганатную и бихроматную окисляемость в зависимости от применяющегося для её определения окислителя. Причем, обычно, именно бихроматную окисляемость называют «химическим потреблением кислорода». Окисляемость природных вод измеряется величинами от n мг/л до $n \cdot 100$ мг/дм³. Повышенные величины окисляемости в грунтовых и поверхностных водах (десятки мг O_2 на 1 дм³) свидетельствуют об их загрязнении сточными водами или питании за счет болот.

Органический углерод ($C_{орг.}$) – это весовое содержание углерода в составе ОВ в единице объема воды. Принято считать, что содержание $C_{орг}$ в среднем в 2,67 (соотношение эквивалентных масс углерода и кислорода) раз ниже величины ХПК и в 2 раза ниже общего содержания ВРОВ. Обычно принято считать, что содержание ВРОВ равно приблизительно 2 $C_{орг.}$ или 0,75 ХПК.

В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений: углеводороды, спирты, аминокислоты, органические кислоты, ароматические соединения, т.е. практически представители всех химических групп, изучаемых в органической химии. Однако относительные их содержания резко различаются.

Наибольшее значение в гидрохимии имеют органические вещества гумусового происхождения. Они являются продуктом разложения перегноя или гумуса, растительных остатков. Если это вещество обработать сильной щелочью ($NaOH$), то некоторые сложные органические кислоты переходят в раствор. В совокупности данные вещества называют *гумусовыми кислотами*. Их принято разделять на гуминовые и фульвовые кислоты по растворимости в воде с разной кислотностью. Часть гумусовых кислот, которая выпадает при подкислении воды, относят к гуминовым кислотам (ГК); ту часть растворенных кислот, которые при подкислении остаются в растворе, называют фульвокислотами (ФК).

Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) – высокомолекулярные вещества сложного строения, характерные в основном для грунтовых вод, в которых их содержание

максимально, но они присутствуют также и в более глубоких водах. Содержание ФК в подземных водах верхних горизонтов может достигать 100 мг/дм^3 , при этом отношение ФК:ГК в этих водах составляет 10:1, т.е. фульвокислот обычно в 10 раз больше, чем гуминовых.

ФК – типичный пример полифункционального комплексообразующего вещества со значительными вариациями молекулярной массы (от 300 до 60000). В растворах ФК проявляют свойства типичных кислот, т.е. диссоциируя по первой и второй ступени:

$$K_1=2 \cdot 10^{-3}, K_2=5 \cdot 10^{-5}.$$

Наряду с типичными для органических кислот карбоксильными группами ($-\text{COOH}$), обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат гидроксильные ($-\text{OH}$), метоксильные ($-\text{OCH}_3$) и карбонильные ($=\text{C}=\text{O}$) группы. Это определяет активное участие гумусовых веществ в комплексообразовании. В воде такие соединения часто находятся в форме суспензированных или коллоидных частиц с хорошо выраженными сорбционными свойствами.

В связи с низкой растворимостью высокомолекулярных органических соединений в воде, их количество в подземных водах в целом незначительно.

По данным Швеца В.М. (1982 г.) среднее содержание *Сорг.* составляет, мг/дм^3 :

- в грунтовых водах гумидных областей – 35
- в грунтовых водах аридных областей - 25
- в пластовых водах вне нефтегазовых месторождений – 50-60
- в приконтурных водах газоконденсатных месторождений – 800-1000

Таким образом, воды нефтегазовых и особенно газоконденсатных месторождений максимально обогащены ОВ. В составе ВРОВ нефтяных вод преобладают низкомолекулярные жирные кислоты (уксусная, муравьиная и проч.), количество которых может доходить до 3000 мг/дм^3 . Для глубоких вод характерно присутствие жирных кислот, битумов, фенолов, нафтеновых кислот.

Во всех типах подземных вод широко распространены гумусовые вещества (ГК и ФК), масла, смолы, высокомолекулярные кислоты, которые могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе ВРОВ. На долю ГК и ФК и битумов приходится основная часть органики (80-90 %).

Все атмосферные, поверхностные пресные и морские воды обеднены органическими компонентами по сравнению с литосферными водами. В океанических водах величина *Сорг.* составляет около 3 мг/л

Содержание различных органических соединений в водах земной коры ориентировочно заключается в следующих пределах, мг/дм³ (по В.М. Швецу, 1982 г.) (табл. 2.4)

Таблица 2.4. Содержание различных типов ОБ в подземных водах, мг/дм³

Жирные кислоты	0,001 – 1000
Нафтеновые кислоты	0,01 – 10
Фенолы	0,01 – 10
Бензол	0,01 – 10
Толуол	0,001 – 1,0
Азотсодержащие вещества	0,1 – 1,0
Фосфорсодержащие вещества	0,01 – 1,0
Аминокислоты	0,00001 – 0,001

Многие элементы находятся в водах в виде элементоорганических соединений. Доля этих соединений в общей совокупности миграционных форм различна у различных элементов. Так, она минимальна (10-20 %) у *Ca*, *Mg* и *Mn*, но резко возрастает у *Cu*, *Hg*, *Fe*, *Al*, для которых доля элементоорганических форм в подземных водах с высоким содержанием органических веществ достигает 95 %.

2.4 Формы выражения химического состава подземных вод

Подземные воды являются растворами той или иной концентрации, поэтому количественную характеристику состава подземных вод принято давать в «концентрационной» форме и выражать количеством вещества, приходящегося на единицу объема или массы раствора.

Для выражения результатов химических анализов обычно используются следующие три формы:

Весовая – г/л, мг/л, г/кг, мкг/кг.; последняя (мкг/кг) примерно соответствует принятой в зарубежной литературе единице ppm (“*part per million*” – частей на миллион).

Эквивалентная – мг-экв/л, г-экв/л, мг-экв/кг – вычисляется делением массы вещества на его эквивалентную массу.

Процент–эквивалентная – %-экв- доля (%) каждого иона в общей (принимаемой обычно за 100%) сумме миллиграмм-эквивалентов ионов одного знака (катионов или анионов). Эта форма позволяет сравнивать химический состав подземных вод разной минерализации и оценивать относительную роль каждого иона в их составе.

Промилле – ‰ – форма выражения концентрации растворенных веществ, принятая в океанологии и гидрологии, означает тысячную долю от целого.

В системе международных единиц СИ вместо грамма и килограмма употребляются термины *миллимоль* и *моль*, а вместо литра – $дм^3$

2.5 Живое вещество (микрофлора) подземных вод

Из микроорганизмов в подземных водах наибольшее значение имеют бактерии, хотя обнаружены также микроскопические водоросли, простейшие и вирусы.

В изучении микроорганизмов подземных вод сложились два самостоятельных направления: санитарное, изучающее болезнетворные (патогенные) микроорганизмы, и биохимическое, которое исследует роль микроорганизмов в формировании состава природных вод. У этих направлений совершенно разные объекты и различные методы исследования.

2.5.1 Санитарное направление – ориентировано на поиски и изучение условий существования болезнетворных микроорганизмов, преимущественно бактерий. Почти все болезнетворные микроорганизмы аллохтонны по отношению к геологической среде и не влияют на ее состав. Естественной средой их обитания служит живой организм. Вне живого организма микроорганизмы оказываются без пищи и относительно быстро гибнут. Но, некоторые болезнетворные бактерии могут существовать в подземных водах в течение почти года, а их споры значительно дольше.

Сами патогенные микробы не оказывают никакого влияния на состав и свойства подземных вод, поэтому санитарно-микробиологические исследования направлены на определение наиболее простых косвенных показателей их присутствия. Такими общими показателями служат общее микробное число и содержание индикаторных микроорганизмов.

Под *общим микробным числом* понимают количество колоний, которые образуют микроорганизмы из 1 мл воды на питательном субстрате в чашках Петри, через определенный срок инкубации (24 или 48 часов) при заданной температуре.

Индикаторные микроорганизмы – группы бактерий, свидетельствующие о наличии антропогенного, прежде всего фекального загрязнения воды. Наиболее надежным индикатором служит *кишечная палочка* (*E. coli*). Обнаружение *E. coli* в воде свидетельствует, что эти воды запачканы фекалиями и могут содержать и другие патогенные микроорганизмы. Их содержание оценивается в единицах коли-титра или коли-индекса.

Коли-титр – объем воды (в мл), который приходится на одну кишечную палочку.

Коли-индекс – количество кишечных палочек в 1 л воды.

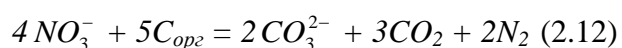
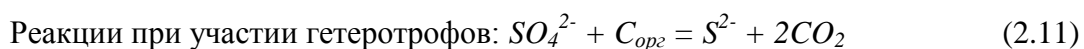
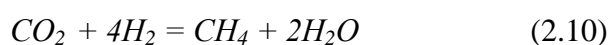
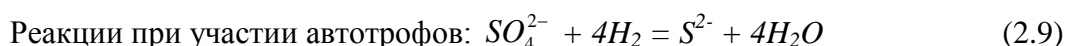
Питьевые воды не должны иметь коли-титр < 300 мл или коли-индекс > 3 штук.

2.5.2 Биохимическое направление – исследует непосредственное участие микроорганизмов в формировании состава и качества подземных вод, т.е. жизнедеятельность бактерий, для которых геологическая среда служит биотопом, содержащим все необходимое для их жизни: воду, биогенные элементы и источники энергии. Эти бактерии, которые называются *хемотрофными*, способны существовать в широком диапазоне температур, давления и минерализации вод. Исследование данных микроорганизмов, включает не только определение их видовых групп, но и изучение биохимических процессов, в которых они участвуют. Их влияние проявляется, прежде всего, в ускорении химических реакций, которые практически не происходят в низкотемпературном интервале ($t < 100^\circ\text{C}$), а именно, восстановление сульфатов (сульфаторедукция) и нитратов, окисление сульфидов, окисление и разложение ОВ.

Для своей жизнедеятельности эти бактерии используют питательные вещества, среди которых могут быть практически все органические соединения (жиры, углеводы, белки, целлюлоза, УВ и др.), а также минеральные вещества и воду. Энергию для развития бактерии получают в процессе биохимических реакций, катализаторами которых служат ферменты ими выделяемые.

По отношению к кислороду различают аэробные и анаэробные бактерии. *Аэробные* развиваются при наличие свободного кислорода в воде, *анаэробные* – в отсутствие кислорода. Анаэробы используют сульфаты, нитраты, уголекислоту и другие кислородсодержащие вещества. Выделяют также *факультативные* бактерии, способные развиваться как в присутствии, так и в отсутствие свободного кислорода.

По характеру обмена веществ бактерии разделяются на автотрофные и гетеротрофные. *Автотрофы* в своей жизнедеятельности для образования органических соединений используют неорганические компоненты, т.е. углерод они берут из CO_2 , а также усваивают газообразный H_2 или водород, содержащийся в H_2O , H_2S , NH_3 . *Гетеротрофы* для построения своего организма нуждаются в готовых органических соединениях. В геохимических процессах формирования подземных вод большее значение имеют хемоавтотрофы.



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

Большинство бактерий лучше всего развиваются в пределах рН 6-7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильноокислых (рН<2), и в сильнощелочных средах (рН>10).

В грунтовых и пресных водах зоны активного водообмена артезианских бассейнов наблюдается интенсивное развитие гнилостных, сапрофитных, окисляющих фенол, денитрифицирующих, метанобразующих бактерий. Слабо развиваются в этих водах бактерии окисляющие водород и метаноокисляющие.

Общее число бактерий изменяется от нескольких единиц до миллиона клеток в 1 мл воды. Число бактерий в воде зависит главным образом от наличия в ней питательных веществ, в том числе органических соединений. Развитие бактерий происходит уже при концентрации ОВ равном 0,1 мг/дм³. В подземных водах фактическое содержание ОВ всегда выше этой величины, что вполне обеспечивает бактерии питательными веществами. Чем выше содержание С_{орг} в водах, тем активнее развивается в них микрофлора.

Для жизнедеятельности бактерий существуют ограничения по температуре (от -3 до +100°С) и минерализации (до 200 г/дм³), хотя некоторые виды бактерий способны развиваться и при больших значениях минерализации (до 300 г/дм³). Влажность среды не должна быть меньше 85-90 %. Отмечено угнетающее влияние на рост бактерий некоторых катионов, среди которых в первую очередь следует назвать алюминий, серебро, ртуть, медь и свинец. Увеличение давления мало влияет на жизнедеятельность бактерий. Критическая величина гидростатического давления лежит в пределах от 300 до 1200 МПа. Но такие давления характерны для глубин, превышающих 30 км, где бактерии не могут развиваться из-за температурного барьера (т.е. t>100°С). В целом же можно сказать, что повышение давления до глубины 10 км (доступных современному бурению) не лимитирует жизнедеятельности микроорганизмов.

Содержащиеся в подземных водах бактерии выполняют большую геохимическую работу, видоизменяя химический и газовый состав вод. Продуктами метаболизма бактерий могут быть различные органические и неорганические соединения. Например, образование спирта при спиртовом брожении, уксуса при уксусном брожении, а также они могут выделять токсины, различные ферменты и проч. Хемотрофные бактерии, развивающиеся в подземных водах, безвредны для человека и даже участвуют в бактериальной очистке вод от загрязнений. Например, биохимическое разложение нефтепродуктов.