

*Лекция*  
**ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Повторить материалы лекции «Факторы формирования состава подземных вод».

**Гидрогеохимические процессы**

В комплексе гидрогеохимических процессов условно можно выделить: 1) процессы обмена веществом водовмещающей породы и окружающей среды с раствором, в том числе повышающие (растворение и выщелачивание, десорбция, гидролиз, комплексообразование и др.) и понижающие (осаждение и кристаллизация, высаливание, сорбция и др.) минерализацию подземных вод; 2) процессы качественного и количественного перераспределения вещества в самих природных растворах (конвективный и диффузионный массоперенос). Следует четко представлять себе сопряженность и взаимосвязь указанных процессов и возможность перехода одного в другой при достижении определенных химических или физико-химических констант (произведение растворимости, величина обменной емкости и др.).

*Растворение и выщелачивание.* Растворение в гидрогеохимии – процесс перевода в подземные воды из окружающей среды (горной породы) любого (минерального, органического, газов различного генезиса) вещества в ионной или молекулярной форме.

Предельно возможная концентрация вещества в растворе при нулевой разности химических потенциалов соответствует насыщению его при данных условиях. Эта величина называется растворимостью (для труднорастворимых веществ произведением растворимости) и зависит кроме природы вещества от температуры, давления (слабо) и состава раствора. Например, при 10°C (близкую температуру имеют грунтовые воды средней полосы) и атмосферном давлении в 100 г воды растворяется 35,86 г NaCl, 0,007 CaCO<sub>3</sub>, 1,194 г CO<sub>2</sub>. При температуре 8,5°C в 100 г воды растворяется 0,193 г CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O, а в насыщенном растворе NaCl – уже 0,678 г.

Скорость растворения зависит от природы и минеральной формы вещества, давления, температуры, степени дисперсности, состава раствора и др. Однако определяется она скоростью самой медленной для данных условий реакции, так называемой лимитирующей скоростью. Чаще, говоря о растворении, имеют в виду процесс перевода в раствор твердого вещества горных пород. В этом случае различают растворение полное разрушение кристаллической или аморфной структуры минералов и выщелачивание – комплекс процессов, приводящих к избирательному выводу из породы какого-либо, обычно наиболее растворимого в данных условиях, компонента. Например, при определенных условиях могут быть полностью растворены горные породы, состоящие из таких простых солей, как NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O,

$\text{CaCO}_3$  и др. В то же время горные породы, содержащие эти соли в качестве примесей, будут постепенно выщелачиваться подземными водами. На первых этапах промывания горной породы из нее будут выноситься наиболее растворимые соединения хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, затем сульфаты и в последнюю очередь наименее растворимые карбонаты и силикаты. При наличии факторов, стимулирующих растворение, труднорастворимые компоненты могут выщелачиваться наряду с легкорастворимыми.

Компоненты состава подземных вод присутствуют в растворе как в виде простых частиц (ионов, молекул), так и в виде ассоциатов или комплексных соединений различной степени сложности. Например, в воде, содержащей сульфаты и карбонаты кальция и магния, кроме  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  будут присутствовать  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ . Особенно существенное значение для химического состава подземных вод имеют комплексы железа, алюминия, фосфатов, фтора и др.

Комплексообразование стимулирует процесс растворения, поскольку в присутствии анионов и катионов, комплексующихся с компонентами растворимого вещества, растворимость и скорость растворения последнего увеличиваются.

Выделение веществ из природных растворов в твердую фазу приводит к снижению их концентрации в растворе, изменению его состава и является причиной уменьшения порового пространства горных пород. Природа явлений, вызывающих выделение твердой фазы, может быть различна. Это прежде всего концентрирование природных растворов (вплоть до состояния насыщения) за счет дополнительного поступления вещества или вывода из системы растворителя – воды, а также несовместимость состава смешивающихся природных растворов.

Результаты концентрирования за счет поступления вещества наиболее ярко проявляются в растворах, содержащих относительно слабо растворимые соединения – карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, концентрация насыщения которыми природных вод может быть достигнута довольно быстро в процессе взаимодействия воды и соответствующей породы (известняка, доломита, гипса, ангидрита). В условиях стимуляции растворения за счет комплексообразования, поступления газов (например,  $\text{CO}$ , биохимического или иного генезиса), а также при изменении температуры и давления растворимость различных соединений существенно меняется и не соответствует таковой в дистиллированной воде. Соответственно изменяются и величины концентраций веществ, при которых начинается их кристаллизация.

Большая группа процессов выведения вещества из природных растворов в твердую фазу связана с концентрированием и перенасыщением растворов при удалении “растворителя”, т.е. молекул воды. В природных условиях этот механизм может быть различен: испарение, вымораживание, гидролиз и др.

*Испарение* – один из важнейших процессов формирования химического состава грунтовых вод в аридных областях, где оно вызывает континентальное засоление. Гидрогеохимические следствия испарительных процессов определяются составом исходной воды. По модели Харди – Этгстера, которая основа-

на на концепции химического разделения, предполагается, что при осаждении из раствора бинарной соли под влиянием испарения в растворе увеличивается содержание иона, присутствовавшего в нем изначально в более высокой относительной концентрации, и снижается содержание иона, присутствовавшего в относительно меньшей концентрации. Исходя из этого при испарении грунтовых вод, характеризующихся соотношением (ммоль)  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > 2\text{Ca}^{2+}$ , по мере достижения произведения растворимости и осаждения кальцита, а также, возможно, сепиолита  $\text{MgSi}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$  и доломита, состав раствора должен трансформироваться в щелочной, гидрокарбонатный натриевый с более высокой, чем исходная, минерализацией. Таким образом образуются грунтовые воды содового состава. Дальнейшая трансформация состава происходит за счет выпадения в осадок гипса. При этом если концентрация кальция, оставшегося после осаждения кальцита, ниже, чем концентрация сульфат-иона, в составе раствора будут преобладать сульфаты и хлориды натрия и магния, если выше – рассол будет содержать хлориды натрия, кальция и магния. Так формируются широко распространенные гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатно-хлоридные и хлоридные натриевые и магниевые-натриевые воды с минерализацией до 10 г/л и более. При соотношении  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} < 2\text{Ca}^{2+}$  раствор после осаждения кальцита трансформируется в почти нейтральный сульфатный и хлоридный более высокой минерализации с последующей еще большей его концентрацией.

*Криогенное концентрирование (вымораживание)* – процесс, характерный для подземных вод зоны развития мерзлоты, особенно в слое сезонного промерзания – протаивания. Менее заметны проявления его в немерзлотных районах при сезонном промерзании. Состав слабоминерализованных грунтовых вод тундровой и таежной зон часто определяется содержанием значительных количеств (до 60 – 80 мг/л и более)  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  в истинно растворенной и частично коллоидной форме. Генезис ее связан с процессами вымораживания вод и пород, которые способствуют переводу чрезвычайно труднорастворимых кристаллических форм  $\text{SiO}_2$  в более растворимую – аморфную. Поэтому, в частности, содержание  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  в пробах, отобранных в начале лета, в период интенсивного таяния, существенно выше, чем в более поздних пробах. Совместное воздействие процессов испарения и вымораживания на состав природных растворов можно наблюдать на поверхностях многолетних наледей, где скапливается белый, желтоватый, сероватый порошкообразный налет солей – наименее растворимых в природных водах данного региона соединений ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Кроме того, при криогенном концентрировании раствора вместе с образованием льда происходит формирование твердой фазы тех соединений, произведение растворимости которых достигается при данной температуре. Из пресных вод выпадают в осадок силикаты и карбонаты кальция, затем магния, из соленых – сульфаты кальция и натрия. Таким образом, в растворе начинают преобладать гидрокарбонаты натрия (содовые подмерзлотные воды), сульфаты и хлориды магния и натрия. Кроме того, установлено, что талая вода обладает более высокой растворяющей активностью.

*Высаливание* – процесс выведения компонента из раствора при смешении его с другим раствором, содержащим одноименный ион. Например, при смешении растворов, содержащих хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, NaCl может выпадать в осадок при концентрации в растворе, значительно меньшей, чем концентрация его насыщения при данных температуре и давлении в дистиллированной воде. Таким образом, высаливание можно рассматривать как процесс, способствующий осаждению вещества из раствора.

Важным следствием рассмотренных, а также некоторых других процессов вывода веществ из подземных растворов является формирование в толще горных пород так называемых геохимических барьеров – участков концентрации тех или иных элементов, маркирующих зоны контакта между участками разреза с различными геохимическими и гидрогеохимическими условиями.

*Сорбционные процессы* термодинамически обусловлены стремлением системы к минимуму энергии свободной поверхности и выражаются в компенсации сорбируемыми из раствора компонентами ненасыщенных валентных связей твердой фазы с образованием нового вещества (хемосорбция) или с сохранением химической индивидуальности сорбента и сорбата (физическая сорбция). Для физической сорбции характерно установление динамического равновесия между процессами адсорбции и десорбции, так называемое сорбционное равновесие, которое при неизменных условиях (температура, давление, концентрация раствора) может существовать сколь угодно долго. Хемосорбция в отличие от физической, как правило, необратима.

Масштабы сорбционных процессов кроме природы (заряда, радиуса иона и др.) вещества определяются величиной поверхности раздела фаз, поэтому наилучшими сорбционными свойствами характеризуются высокодисперсные породы, минеральные и органические коллоиды. Это прежде всего глинистые минералы: каолинит, галлуазит, монтмориллонит и другие; свежеосажденные коллоидные осадки, например гидроокиси железа, алюминия, гели кремниевой кислоты; органические коллоиды, главным образом гумус. Большинство указанных веществ характеризуются отрицательным зарядом частиц и, следовательно сорбируют катионы. Сорбция анионов возможна, но изучена слабо. Известно, что сорбировать анионы могут некоторые глинистые минералы, апатит и другие фосфаты (при  $t > 100^\circ\text{C}$ ), полевые шпаты, слюды. Кроме того, в контакте с концентрированными хлоридными растворами глины могут иметь не отрицательный, а положительный заряд и сорбировать такие анионы, как В, J, F.

Сорбционная способность (или энергия поглощения) катионов тем выше, чем ниже их энергия гидратации. Поэтому по сорбционной способности катионы образуют следующие ряды (по К.К. Гедройцу):  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ , а для разнозарядных катионов:  $\text{Me}^+ < \text{Me}^{2+} < \text{Me}^{3+}$ , т.е. чем меньше заряд катиона, тем хуже он сорбируется. Однако следует отметить, что существуют отклонения от указанной закономерности, связанные, по-видимому, с явлением селективности различных веществ к сорбции одного и того же катиона.

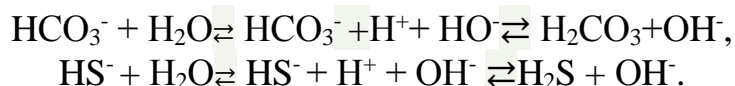
Сорбционные процессы могут оказывать существенное влияние на химический состав подземных вод, особенно связанных с высокодисперсными породами, снижая (сорбция) или увеличивая (десорбция) минерализацию и в некоторых случаях величину рН. Очевидно, что изменения в составе подземных вод под влиянием сорбции наиболее значительны в случаях нарушения существующего в системе вода–порода сорбционного равновесия (например, при изменении гидродинамических или гидрогеохимических условий) и затухают по мере насыщения сорбционной емкости породы.

Прогноз сорбционных процессов имеет важное значение при оценке возможностей самоочищения загрязненных подземных вод при фильтрации через высокодисперсные породы.

*Ионный обмен* – процесс, тесно связанный с сорбцией и обусловленный различием химических потенциалов ионов раствора и твердой фазы с адсорбированными ею ионами. Количество адсорбированных ионов (на поверхности и в межпакетных пространствах глинистых минералов), выраженное в мг-экв/ 100 г сухой породы или в % от веса сухого вещества, называют емкостью поглощения. В зависимости от качественного состава (энергии поглощения) адсорбированных ионов, величины емкости поглощения породы, а также от состава и концентрации компонентов раствора состав обменных ионов (так называемый поглощенный или ионообменный комплекс) одной и той же породы может быть различным. В общем случае реакции обмена идут самопроизвольно в сторону вытеснения ионов с низкой энергией поглощения ионами с более высокой энергией поглощения. В природных условиях процесс ионного обмена в чистом виде наблюдается сравнительно редко, обычно он сопряжен с другими (сорбционными, диффузионными, осмотическими и др.) процессами, характерными для слабопроницаемых пород.

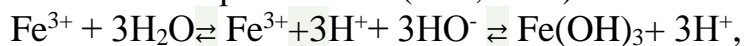
*Гидролиз.* Особенностью растворения некоторых природных минеральных соединений, и в частности таких широко распространенных, как силикаты, является формирование на растворяющейся поверхности пленки вторичных труднорастворимых соединений (так называемой инконгруэнтной оболочки), препятствующей дальнейшему растворению. Наиболее распространенным природным процессом, для которого это характерно, является гидролиз силикатных и алюмосиликатных минералов. Этот процесс имеет важнейшее значение для формирования коры выветривания кристаллических пород и состава трещинных вод горноскладчатых областей гидрогеологических массивов. Гидролиз – реакция между ионами  $H^+$  и  $OH^-$  воды и ионами (элементами, ассоциатами) растворяемого минерального вещества с образованием слабо диссоциирующих соединений и изменением рН природных растворов.

В системе, содержащей анионы слабых кислот ( $H_3SiO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HS^-$ ) и катионы сильных оснований, идет гидролиз анионов со связыванием протона. Например:



При этом рН раствора повышается.

Гидролиз катионов происходит, если в растворе присутствуют анионы сильных кислот, элементы, образующие труднорастворимые гидроокиси, или катионы – сильные комплексообразователи ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ):



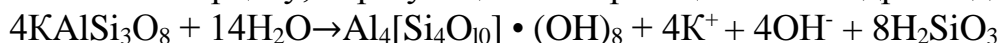
pH раствора понижается.

В природных условиях изолированные процессы гидролиза катионов и анионов наблюдаются чрезвычайно редко, поскольку природные растворы обычно содержат анионы как слабых, так и сильных оснований и различные катионы. Указанные выше реакции протекают одновременно, и pH раствора определяется, в конечном счете соотношением констант диссоциации вновь образованных кислот и оснований.

Алюмосиликатные минералы в процессе гидролиза медленно разлагаются водой с образованием вторичных глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита и др.), причем по мере образования инконгруэнтной оболочки процесс постепенно затухает. В природных условиях в зоне гипергенеза дальнейшее растворение может происходить только при удалении оболочки механическим путем или в процессе сопряженных химических реакций.

В качестве типичного примера рассмотрим широко распространенный процесс гидролитического разложения алюмосиликатов в зоне гипергенеза при участии  $\text{CO}_2$  биохимического или иного генезиса.

По С.Л. Шварцеву, образующийся по реакции типа гидроксид-ион



при постоянном поступлении  $\text{CO}_2$  практически весь связывается в гидрокарбонат-ион по схеме:  $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ , т.е. происходит перевод в растворимую форму труднодиссоциирующих продуктов гидролиза. При этом подземные воды обогащаются кремнекислотой и  $\text{HCO}_3^-$  и pH растворов будет зависеть от соотношения процессов гидролиза и генерации  $\text{CO}_2$ .

В зоне метаморфизма гидролизу с образованием гидроокислов металлов и кислот могут подвергаться карбонатные, сульфатные и даже хлоридные минералы.

*Диффузия* в гидрогеохимии – это процесс перераспределения вещества в природных растворах или в системе “вода—порода” под влиянием градиента химического потенциала. При наличии в слоистой системе разности химических потенциалов какого-либо компонента (например, различие содержаний  $\text{Cl}^-$  в водоносных горизонтах I и II, разделенных глинистым слоем) возникает направленный диффузионный поток через разделяющий слой глин из горизонта I с более высоким химическим потенциалом этого компонента к горизонту II с меньшим его значением.

В природных условиях диффузия обычно является составной частью сложного комплекса гидрогеохимических процессов в слабопроницаемых породах, зависящих также от особенностей гидродинамических условий (соотношения фильтрации и диффузии) при процессе “перетекания”.

Для оценки относительной роли конвективной и диффузионной составляющих потока применяют число Пекле ( $Pe$ ):

$$Pe = \frac{Vl}{D},$$

где  $V$  – скорость фильтрации, см/с;  $l$  – расстояние, см;  $D$  – коэффициент диффузии, характеризующий способность вещества к проникновению диффузионным путем в иную неподвижную среду и представляющий собой физическую константу, см<sup>2</sup>/с.

Считают, что при  $Pe < 0,05$  распределение компонента в системе определяется только молекулярной диффузией, при  $Pe > 10$  – только конвекцией. Промежуточные значения характеризуют конвективно-диффузионный перенос. Очевидно, что формирование химического состава подземных вод главным образом под влиянием диффузионных процессов характерно для элементов гидрогеологического разреза с “малыми” скоростями движения подземных вод (зона затрудненного водообмена, глинистые толщи, галогенные породы и др.).

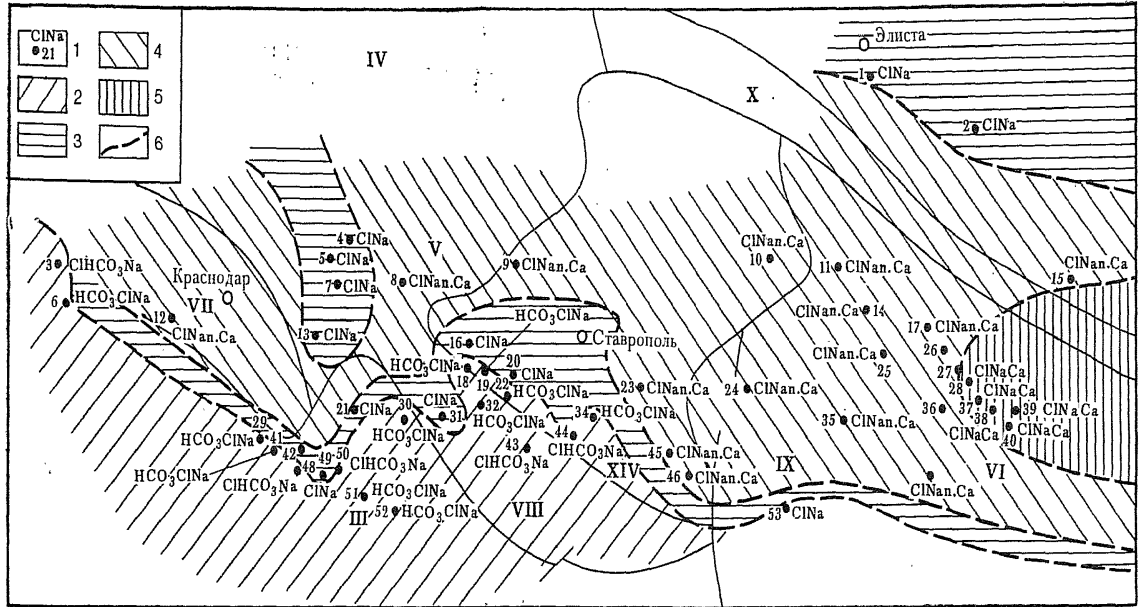


Рис. 35. Гидрогеохимическая схема напорного водоносного комплекса Кизил-ар Предкавказья:  
 1 — № водопункта и формула химического состава; 2 — воды  $\text{HCO}_3\text{CINa}$ ,  $\text{CHCO}_3\text{Na}$ ; 3 —  $\text{CINa}$ ; 4 —  $\text{CINanCa}$ ; 5 —  $\text{CINaCa}$  составов; 6 — граница распространения подземных вод различного состава