

## Дисциплина ГИДРОГЕОХИМИЯ

*Лекция***ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Формирование химического состава подземных вод — одна из сложнейших проблем гидрогеологии и гидрогеохимии. В каждом конкретном случае на формирование химического состава подземных вод действует совокупность процессов и факторов, среди которых выделяются один или несколько доминирующих. При разрешении проблемы важно выяснить источники поступления и характер перемещения элементов и соединений в подземной водной среде, т.е. их миграция.

Главными источниками растворенных веществ подземных вод служат:

- мантия — летучие компоненты магмы;
- литосфера — породы и минералы;
- гидросфера — океаны, моря, озера, реки;
- атмосфера — осадки;
- биосфера — остатки растительных и животных организмов.

Растворенные вещества и химические элементы подземных вод находятся в постоянном движении и изменении, что связано с их миграцией. Различают три основные формы миграции — истинно растворенная форма, коллоидная форма и форма миграции веществ в виде взвесей.

Среди факторов, определяющих формирование химического состава природных вод, следует различать главные и второстепенные, а также прямые и косвенные. Прямыми называются такие, которые непосредственно влияют на состав воды (почвы, горные породы); к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредованно. К главным факторам относятся те, которые определяют состав вод, то есть способствуют формированию вод конкретного гидрохимического типа (хлоридного, сульфатного и т. д.). Второстепенные же факторы способствуют появлению в воде компонентов, придающих конкретному типу воды некоторые особенности, но тип воды при этом не меняется.

**Факторы формирования состава подземных вод**

Все факторы формирования состава подземных вод можно разделить на физико–географические, геологические, физико–химические, физические, биологические и искусственные.

Физико–географические факторы включают рельеф, гидрологию, климат и выветривание. Рельеф оказывает влияние на водообмен, от которого зависят минерализация и состав подземных вод. При прочих равных условиях, чем сильнее расчленён рельеф, тем благоприятнее возможности для появления пресных подземных вод. На приподнятых участках бассейнов, где породы хорошо промываются, подземные воды имеют относительно низкую минерализацию и в основном гидрокарбонатный состав: в пониженных час-

тях, куда направлен сток солей с возвышенностей, минерализация повышается, в водах увеличивается концентрация сульфатов и хлоридов.

Гидрологический фактор (гидрология) воздействует на подземные воды прежде всего через гидрографическую сеть, которая влияет на водообмен. Густая гидрографическая сеть с глубоким эрозионным врезом способствует водообмену в водоносных горизонтах, выносу солей и формированию пресных подземных вод. При редкой гидрографической сети и неглубоком её врезе подземный сток затруднён, что вызывает повышение минерализации подземных вод. Это — косвенное влияние гидрографической сети на состав подземных вод. В тех же случаях, когда питание водоносных горизонтов осуществляется за счёт вод рек и озёр, влияние гидрологического фактора прямое и определяющее. Океаны и моря выступают в качестве ведущего фактора при трансгрессиях.

Климат может считаться одним из главнейших прямых факторов формирования состава подземных вод. Среди множества климатических элементов к первостепенным относятся атмосферные осадки, температура и испарений. Атмосферные осадки формируют ресурсы подземных вод, передают им соли (хотя и весьма небольшое количество, но в “готовом виде”). Общее количество метеорной влаги, ежегодно поступающей на поверхность суши, более  $110 \text{ км}^3$ . Эта вода способна покрыть земной шар слоем толщиной 834 мм. Конечно, не все атмосферные осадки участвуют в питании подземных вод, а только их десятая часть. В недра земли проникают, главным образом, осадки, выпадающие в умеренных широтах весной, летом или осенью. В условиях сухого климата атмосферные осадки могут быстро испаряться и не достигать поверхности грунтовых вод. Проникновение атмосферной воды в недра затруднено также в условиях сезонной или вечной мерзлоты.

Испарение, которое зависит от температуры воздуха, наиболее действенно в зоне недостаточного увлажнения. Здесь оно обуславливает концентрированно солей в водах. Испарение имеет место не только на поверхности земли. На изменение состава грунтовых вод сильно сказывается так называемое внутривидное испарение, в процессе которого происходит отрыв молекул водяного пара от зеркала грунтовых вод.

К ведущим физико–географическим факторам формирования состава подземных вод относится выветривание— явление, протекающее на/и вблизи поверхности и напрямую связанное с климатом (по англ. weathering от weather — погода). Совокупность процессов физического, химического и биохимического разрушения минералов и горных пород, называемая выветриванием, приводит к обогащению подземных вод различными соединениями. Выветривание выступает, главным образом, как процесс перевода вещества в раствор. В результате выветривания из пород выносятся и попадают в подземную воду в первую очередь наиболее растворимые соединения.

Геологические факторы. К этим факторам относятся геологическая структура, тектонические движения, вещественный состав пород, магматизм и газовый фактор.

Геологическая структура определяет динамичность, а вместе с ней минерализацию и состав подземных вод. Значение геолого–структурных форм в распределении подземных вод по минерализации и составу наглядно проявляется при сравнении структурных элементов по раскрытости, проточности, промытости или интенсивности водообмена. Подземные воды закрытых структурных элементов бывают наиболее минерализованными, а по составу преимущественно хлоридными натриевыми или кальциевыми. В раскрытых структурных элементах подземные воды наименее минерализованы и имеют обычно гидрокарбонатный кальциевый состав.

Тектонические движения принято делить на колебательные, складчатые (или пликативные) и разрывные (или дизъюнктивные). Колебательные движения положительного знака могут вызывать опреснение подземных вод на приподнятых участках суши, так как эти участки могут выводиться в сферу действия атмосферных вод. В результате отрицательных движений зона пресных подземных вод погружается и в ней становится возможным засоление благодаря тому, что отрицательные движения сопровождаются морскими трансгрессиями и вовлечением морских вод в недра. Складчатые и разрывные тектонические движения резко нарушают установившиеся гидрогеохимические условия. Горные страны, претерпевшие активные складчатые и разрывные движения, оказываются глубоко промытыми пресными водами. Разрывные нарушения, т.е. тектонические разломы служат путями разгрузки подземных вод, каналами для гидравлической связи между водоносными горизонтами, способствующими смешению подземных вод различного состава, зонами, где в результате резкого перепада давления возможно отложение минералом из подземных вод и, как следствие, изменение состава последних.

Вещественный состав пород. Если геологическая структура и тектонические движения относятся к косвенным факторам формирования состава подземных вод, то горные породы и минералы непосредственно формируют вещество подземной гидросферы. Вещественный состав пород — прямой фактор первостепенного значения, на что указывали ещё Аристотель и Плиний Старший, которые говорили, что вода такова, каковы породы, по которым она протекает. Надо, конечно, отметить, что эта связь между составом вод и пород не такая простая, как представлялось древним. Влияние состава пород на состав подземных вод особенно ярко заметно, когда пресная вода взаимодействует с легкорастворимыми минералами и породами: галитом, гипсом, доломитом, известняком. Галит даёт хлоридные натриевые воды, гипс: сульфатные кальциевые, доломит: гидрокарбонатные магниевокальциевые, известняк: гидрокарбонатные кальциевые. Так же гидрокарбонатные воды, как в известняках, могут залегать и очень часто залегают в кварцево–полевошпатовых песках. В этом случае ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  появляются в водах за счёт углекислого выветривания полевых шпатов, в то время как в известняках за счёт растворения кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ). Вещественный состав всегда влияет на состав подземных вод. Существуют и другие формы проявления влияния состава пород на состав и минерализацию подземных вод. Так, наиболее минерализованные рассолы (320–600 г/л) встре-

чаются только в тех толщах, выше которых залегают формации каменной и калийной солей. Когда же на месте этих хлоридных солей присутствуют гипсы и ангидриты, минерализация рассолов под ними обычно не превышает 260 г/л. Это связано с тем, что в осадочных комплексах, залегающих под соляными породами, гипсами и ангидритами (в целом эти породы называются эвапоритами), содержатся подземные рассолы, которые представляют собой преобразованные материнские рассолы (рапу) вышележащих солеродных (или эвапоритовых) бассейнов. Эти материнские рассолы проникают в подстилающие отложения путём гравитационного стекания или отжима из эвапоритовых отложений. Но поскольку эвапоритовые минералы в ходе сгущения морской воды в солеродном бассейне осаждаются при определённой минерализации рассола (например, гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), начиная со 140 г/л, галит ( $\text{NaCl}$ ) — с 260–280 г/л, сильвин ( $\text{KCl}$ ) — с 350–360 г/л), то в зависимости от того, какими минералами (породами) представлена эвапоритовая толща, будет и минерализация подземных рассолов под этой толщей. Площадь распространения только солевых (без учёта гипсо–ангидритовых) отложений достигает 34 % территории континентального блока Земли. Эвапориты есть во всех геологических системах от докембрия до антропогена. Поэтому галогенез играет огромную роль в формировании состава подземных вод: как посредством растворения водой эвапоритовых пород, так и посредством вовлечения в недра огромных количеств рассолов, образующихся на поверхности Земли при испарительном концентрировании. Говоря о вещественном составе пород как о факторе формирования подземных вод, важно подчеркнуть, что понимается под этим термином “вещественный состав пород”. До сих пор, говоря о вещественном составе пород, мы делали упор на минералогический состав пород, т.е. на набор основных минералов, из которых состоит порода. Однако при взаимодействии породы с водой, например, при растворении, в жидкую фазу будут поступать не только химические элементы из породообразующих и второстепенных (акцессорных) минералов, но также адсорбированные ионы, находящиеся в поглощённом комплексе пород, а также так называемые поровые растворы, содержащиеся в породе. Всё это вместе — твёрдые минералы, адсорбированные ионы и поровые растворы — называют ионно–солевым комплексом пород.

Газовый фактор оказывает большое влияние на ионно–солевой состав подземных вод. Достаточно сказать, что увеличение содержания газов, растворённых в воде, влияет на растворяющую способность воды. Так, повышение концентрации растворённого  $\text{CO}_2$  в воде приводит к увеличению растворимости кальцита и кварца, что, естественно, может приводить к изменению состава воды.

Физико–химические факторы. К этим факторам относятся химические свойства элементов, растворимость химических соединений, кислотно–щелочные и окислительно–восстановительные условия. Кислотно–щелочные и окислительно–восстановительные условия, регулируют миграцию химических элементов в подземных водах, так как от pH и Eh зависит растворимость

минералов и формы нахождения элементов в растворе (в виде ионов, тех или иных комплексных соединений).

Химические свойства элементов. Они определяют способность образовывать природные соединения. К числу важнейших физико–химических свойств относятся ионный радиус и валентность иона. Ионный радиус в значительной степени характеризует подвижность химического элемента. В принципе, чем он меньше, тем подвижнее гидратированные ионы. Миграционную способность определяет также валентность иона. Для металлов с ростом валентности наблюдается образование менее растворимых соединений. Одновалентные металлы дают обычно легкорастворимые соединения ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Слабее растворимы соединения двухвалентных металлов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) и ещё менее — трёхвалентных ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ). Существуют, конечно, исключения из этих закономерностей. Растворимость химических соединений относится к прямым факторам формирования состава подземных вод. Нет необходимости долго обосновывать этот тезис. Для пресных вод характерно преобладание гидрокарбоната, поскольку именно этот анион образует с кальцием слабо растворимую соль. По мере повышения минерализации появляется сульфатный ион, характерный для солёных вод. Однако из–за сравнительно невысокой растворимости сульфат кальция быстро уступает первенство сульфату натрия или магния, а чаще хлоридам, которые со всеми основными катионами образуют легко растворимые соли. Самые высококонцентрированные рассолы по составу преобладающих солей относятся к хлоридным магниевым или кальциевым, так как  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  чрезвычайно легко растворимы.

Физические факторы. В круг физических факторов формирования состава подземных вод входят температура, давление и время. Температура — ведущий фактор, от которого зависит равновесие в системе вода — порода — газ. Температура сильно влияет на растворяющую способность подземных вод и скорость химических реакций. Растворимость большинства солей по мере роста температуры увеличивается, реже (например,  $\text{CaCO}_3$ ) снижается. В пределах изученных глубин земной коры температура подземных вод изменяется от  $-16\text{ }^\circ\text{C}$  (концентрированные рассолы вечномерзлых пород) до  $+400\text{ }^\circ\text{C}$  (парогидротермы очагов современного вулканизма). Температура определяет фазовые переходы воды в твёрдое и парообразное состояние. При температуре более  $75\text{ }^\circ\text{C}$  замирает деятельность микроорганизмов. Изменение температуры сказывается на вязкости воды. Все эти изменения, происходящие в воде и с водой, влияют на формирование её химического состава. Давление — фактор формирования состава вод первостепенной важности. Этот фактор имеет ряд проявлений. Гидростатическое давление определяет темп водообмена, скорость движения воды, а значит и состав. Геостатическое давление обуславливает сложный комплекс процессов, связанных с отжимом растворов из пор глинистых пород в коллекторы, и, таким образом, также через динамику растворов влияет на состав. Наконец, давление влияет на растворимость пород и минералов. Этот вопрос изучен недостаточно, однако для ряда минералов (гипс, ангидрит, минералы кремнезёма) давление увели-

чивает растворимость. Неотъемлемый фактор формирования состава подземных вод — время. Время — это скорость химических реакций, это продолжительность взаимодействия в системе вода – порода – газ, это возраст отложений, вмещающих подземные воды, это возраст самих подземных вод, наконец, это геологическая история.

Биологические факторы. С точки зрения влияния этих факторов на состав подземных вод важна вся совокупность живых организмов, которую В.И. Вернадский назвал живым веществом. То пространство, где проявляется деятельность живого вещества — это своеобразная оболочка Земли — биосфера. Биосфера охватывает наземную гидросферу, верхнюю часть литосферы и нижнюю часть атмосферы. В земной коре нижняя граница биосферы отвечает температуре 75–100 °С — критической для развития бактерий. Бактерии распространены до глубины 4 км и переносят давления до 3–4 тыс. атм. Животные и растения воздействуют на состав подземных вод, главным образом, через микроорганизмы. По мере отмирания животные и особенно растения отдают почве минеральные вещества, которые затем поступают в подземные воды. Влияние деятельности растений на состав подземных вод проявляется и в том, что растения аккумулируют огромное количество влаги, избирательно поглощают химические компоненты из подземных вод.

Искусственные факторы формирования состава подземных вод связаны с производственной деятельности человека. Это нарушение естественного режима подземных вод, вызванное разработкой полезных ископаемых, гидротехническим строительством, мелиорацией, эксплуатацией водоносных горизонтов для целей водоснабжения, а также сброс в недра загрязнённых стоков, попадание в водоносные горизонты продуктов атомных взрывов и распыляемых ядохимикатов. Гидротехническое строительство вызывает перераспределения подземного стока и изменение геохимического режима подземных вод. При создании водохранилища Братской ГЭС в прибрежных карбонатных массивах произошло опреснение подземных вод, что резко усилило процессы карстообразования. Из недр Земли ежегодно извлекается масса химических соединений ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , металлы, нефть и т.д.). Помимо нарушения естественного баланса в системе порода – вода это ведёт к проникновению в недра большого количества воздушного кислорода, т.е. к процессам окисления, что вызывает неизбежный переход дополнительных веществ в подземные воды. Глубина окисляющего воздействия порой достигает нескольких километров (например, на нефтегазовых промыслах, где для поддержания давления при добыче углеводородов в глубокие горизонты закачиваются целые реки воды).