ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(г. Новочеркасск)

Е. В. ПОСОХОВ

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

(основные факторы)

274577

Ленинградский
Гидрометеорологический ин-т
БИБЛИОТЕКА

ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАД • 1966

УДК 551.491.4

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук,
профессор Н. С. ТОКАРЕВ

Монография представляет собой результат многолетних исследований условий формирования подземных вод. Даны характеристики разнообразных факторов, формирующих минерализацию и химический состав подземных вод.

Знание факторов формирования химического состава подземных вод позволит более правильно вести поиски источников питьевого и технического водоснабжения, а также более успешно вести поиски вод промышленного значения и минеральных вод. Монография может быть использована при разработке новых методов гидрогеологических и геологических съемок, в особенности для усовершенствования гидрохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых.

Предназначена главным образом для гидрохимиков, гидрогеологов, геологов, географов и почвоведов.

2-9-6
102-66

ВВЕДЕНИЕ

Проблема формирования подземных вод имеет длинную историю своего развития; корни ее уходят в древние и средние века. И в настоящее время она все больше привлекает внимание исследователей, поскольку правильное решение этой проблемы имеет не только теоретическое, но и серьезное практическое значение. Первый том своих трудов (1948) лаборатория гидрогеологических проблем Академии наук СССР начала с освещения вопросов формирования подземных вод. Как сказано в предисловии к этому тому, рассматриваемая проблема была положена в основу работ лаборатории «как наиболее актуальная в современной теоретической гидрогеологии, разрешающая многие вопросы генезиса подземных вод, условия их метаморфизации, геологической деятельности и способствующая решению практических вопросов по использованию подземных вод и по борьбе с их вредным влиянием».

Геологические судьбы подземной воды, с одной стороны, и растворенных в ней веществ, с другой, могут идти своими обособленными путями. Вода (растворитель) и растворенные в ней соли часто имеют различное происхождение. Вода чаще всего попадает в земную кору из атмосферы, а растворенное вещество заимствуется в основном из горных пород. В сложной проблеме формирования подземных вод наметились два главнейших направления: гидродинамическое и гидрохимическое, или гидрогеохимическое. Основной задачей первого направления является установление закономерностей формирования запасов подземных вод в различных геологических и гидрогеологических условиях.

К числу главных теоретических проблем второго направления относятся проблемы изучения разнообразных процессов, происходящих в природных водах, а также факторов, влияющих на состав вод; проблемы изучения взаимодействия вод с породами, происхождения растворенных в водах веществ и установление общих закономерностей формирования химического состава

природных вод и, наконец, выяснение генезиса различных химических типов вод Земли. Оба эти направления тесно соприкасаются, так как без знания гидродинамики трудно разобраться в вопросах гидрохимии, а гидрохимия, в свою очередь, помогает решению гидродинамических задач.

Между подземными, атмосферными, речными, озерными и морскими водами существует взаимосвязь. Химические процессы во всех разновидностях природных вод обладают общей основой и протекают по общим законам, причем характер и интенсивность этих процессов изменяются в соответствии с окружающей обстановкой. Поэтому в область познания закономерностей формирования подземных вод был сделан вклад не только гидрогеологами, но и гидрохимиками, геохимиками, почвоведами и географами. Достаточно здесь подчеркнуть особую роль в развитии генетической гидрохимии теоретических концепций В. И. Вернадского, коллоидно-химической теории С. А. Щукарева, теории метаморфизации Н. С. Курнакова и М. Г. Валяшко, экспериментальных исследований А. Н. Бунеева и широких обобщающих работ О. А. Алекина.

В последние годы вопросам формирования химического состава подземных вод посвящен ряд статей и даже монографий. Появились работы по теоретической и региональной гидрохимии. Публикуется литература по гидрохимическим методам поисков полезных ископаемых, по гидрохимии нефтяных и минеральных вод. Тем не менее остается еще много нерешенных вопросов о происхождении ионно-солевого состава некоторых типов подземных вод и, в частности, термальных вод и глубинных рассолов. В гидрогеологии и гидрохимии пока еще нет достаточного задела экспериментальных и теоретических исследований, что несомненно отрицательно сказывается в сфере практического применения этих наук.

Специальных исследований, касающихся факторов формирования химического состава подземных вод, по-видимому, не было выполнено. По крайней мере в опубликованной литературе их нет. Правда, встречаются статьи и отдельные главы в монографических работах, в которых кратко рассматривается роль того или иного фактора или группы факторов. Если же обратиться к другим естественным наукам, то можно обнаружить книги с такими наименованиями: «факторы почвообразования», «рудообразующие факторы» и т. п. Потребность в аналогичной монографии о роли разнообразных факторов в формировании минерализации и химического состава подземных вод вполне назрела. Такая работа могла бы иметь научное и прикладное значение. Знание факторов, обусловливающих образование определенных химических типов подземных вод, даст известную научную основу для более правильной постановки поисков и разведки подземных вод (или промышлен-

ных рассолов), прогнозирования их качества в ходе эксплуатации или орошения земель, для совершенствования гидрохимических методов поисков полезных ископаемых и т. д.

Предлагаемая работа представляет собой как раз первый опыт подобного обобщения по данной теме. В основу ее положены опубликованные разнородные материалы и результаты собственных наблюдений автора за многолетний период исследований. Автором опубликован ряд статей по отдельным факторам и о генезисе ионно-солевого состава подземных вод. Первая сжатая обобщающая характеристика главнейших факторов изложена в докладе автора на Всесоюзной гидрохимической конференции в Новочеркасске (1964) и более расширенное описание их дано в учебном пособии автора по гидрохимии (1965). На данной стадии изученности трактуемых вопросов характеристика влияния факторов на формирование химического состава вод дается преимущественно с качественной стороны.

Закономерности формирования подземных вод могут быть правильно сформулированы на базе большого фактического материала с привлечением методов статистики. Многие теоретические выводы, изложенные в данной книге, не опираются на достаточное количество фактов и не подкреплены экспериментельными исследованиями. Являясь гипотетическими, такие выводы представляют интерес для постановки вопроса. В ходе времени, благодаря расширению наших знаний о фактах, эти выводы будут либо уточнены, либо отвергнуты, как не укладывающиеся в рамках наблюдаемых явлений.

Глава I

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОЦЕССАХ И ФАКТОРАХ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Из древнегреческих мыслителей особое внимание происхождению подземных вод уделял Аристотель (Д. И. Гордеев, 1964). Ему как раз принадлежит мысль, что вода такова, каковы породы, через которые она протекает. Эту же идею высказывал римский ученый Плиний Младший (23—79 гг. н. э.).

В России углубленное изучение природных вод впервые было осуществлено М. В. Ломоносовым, которого можно считать первым русским геохимиком и гидрохимиком. М. В. Ломоносовым разработано учение о природных водах как о сложном растворе, состав которого своим происхождением обязан окружающей среде, о переносе растворенных веществ в процессе круговорота воды, о химическом составе воды как средстве распознавания недр. Интересны высказывания М. В. Ломоносова о воздействии воды на горные породы. Он отмечал, что передвижение подземных вод вызывает перераспределение минеральных веществ в толщах горных пород, результатом чего является образование минералов. «Дождевая вода сквозь внутренности горы процеживается и распущенные в ней минералы несет с собой». Она устремляется каплями «в расселины», или глубокие трещины в горной породе, и «каменную материю в них оставляет таким количеством, что в несколько времени наполняет все оные полости» (М. В. Ломоносов, 1950—1959, стр. 330).

В истории изучения грунтовых вод большое значение имели исследования В. В. Докучаева. В своей работе «Русский чернозем» в 1883 г. наряду с учением о почве как явлении естественно-исторического порядка он сформулировал ряд теоретических положений о зональности. Он подметил широтное зональное ра-

спределение чернозема, а также закономерность химического выветривания пород и зональность природных вод как частное проявление зональности климата — одного из факторов почвообразования. На основании выявленной В. В. Докучаевым общей естественно-исторической зональности П. В. Отоцкий (1914) вскрыл зональные закономерности в географическом распространении минерализации и глубине грунтовых вод: по направлению с севера на юг они углубляются и минерализуются.

Более обстоятельно теория зональности грунтовых вод была разработана уже в советское время. Развитие гидрогеологии в Советском Союзе определялось растущими разнообразными запросами народного хозяйства. Началось усиленное изучение химического состава подземных вод различных районов страны. Накопившийся при этом материал позволял делать некоторые теоретические выводы о процессах формирования вод. Первым обобщением явилась «Схематическая карта грунтовых вод Европейской части СССР», составленная В. С. Ильиным (1923). Автор выявил роль климата, рельефа, геологического строения местности и глубины вреза эрозионной сети в формировании грунтовых вод и, в частности, их минерализации. Им также было дано понятие о зональных и азональных типах грунтовых вод.

Работами Ф. П. Саваренского в Заволжье (1922, 1927) установлены новые закономерности в зональном распределении химического состава грунтовых вод, зависимость этой зональности от характера почв, климатических зон и зон выветривания. В более поздней работе Ф. П. Саваренского (1930), а также в работе В. А. Приклонского (1930, 1932) вскрыта генетическая связь между гидрохимией и динамикой грунтовых вод.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением наиболее крупных и оригинальных работ, имеющих прямое отношение к трактуемым в данной книге вопросам.

П. Н. Чирвинским (1929) впервые высказана идея о значении палеогидрогеологического анализа при решении гидрогеологических вопросов. Несколько лет спустя «Палеогидрогеологии» названным автором была посвящена специальная статья (1933).

В. И. Вернадский в своем фундаментальном труде о природных водах (1933—1936) подчеркнул тесную связь формирования подземных вод с историей земной коры и высказал ряд ценных идей о характере гидрохимических процессов, происходящих в разных геосферах. Многие его высказывания носят гипотетический характер. По В. И. Вернадскому природная вода биосферы есть результат равновесия

природная вода
⇅ ⇅
природный газ ⇄ живое вещество

В земной коре и на земной поверхности под влиянием молекулярных сил устанавливается также равновесие: природная вода ⇄ природное твердое тело. Вода легко и неизбежно входит во взаимодействие с окружающими породами и чем глубже она находится, тем, по мнению В. И. Вернадского, это взаимодействие больше, в зависимости от температуры и давления. Этот процесс усиливается с ходом времени. Поэтому химический состав подземных вод определенным и закономерным образом должен меняться в вертикальном разрезе планеты, являясь функцией глубины. На больших глубинах движение так медленно, что проявляется в геологическом времени.

Каждой оболочке и геосфере соответствуют свои физико-химические условия, свои температуры и давления. В. И. Вернадский полагает что природные воды встречаются в интервале температур почти 1300° (от —93 до +1200° С) и давлении почти от 0 до 30 000 атмосфер. По мере углубления точка кипения воды будет повышаться и на больших глубинах вода может существовать при температурах выше критической температуры химически чистой воды (>364,3° С). Если принять, по И. Фохту, крайнюю температуру для жидких растворов 425° С, то граница подземных вод лежит глубже 10 км (приблизительно около 13—14 км). В. И. Вернадский считает, что пластовые воды находятся только под континентами и прилегающими к ним частями морей, а под океанами их нет.

Оригинальное толкование дано В. И. Вернадским круговороту воды в земной коре. Этот круговорот охватывает, по автору, толщи пород мощностью до 25 км. Даже воды, образующиеся из газов и паров в глубоких частях земной коры, в ходе геологического времени участвуют в процессе круговорота. Автору принадлежит также глубокая мысль, что природные воды чутко отзываются на ритм геологических явлений и современное состояние подземных вод отвечает современному понижению ритма этих явлений.

Согласно В. И. Вернадскому, химический состав воды океанов остается неизменным в течение всей геологической истории, являясь планетной постоянной. Это доказывается неизменностью минералов и минеральных ассоциаций. Что касается материковых вод, то там, наоборот, должны были быть существенные изменения.

К главным факторам формирования химического состава пластовых вод В. А. Вернадский относит: 1) растворение морских солей, находящихся в осадочных породах в большинстве случаев морского происхождения, 2) примешивание водных растворов из морских илов и метеорных вод, 3) возрастание температуры с глубиной и 4) геологическое время. Характерной отличительной чертой глубинных вод стратисферы является отсутствие в них жизни.

Вместо терминов «ювенильные» и «вадозные» воды В. И. Вернадский предлагает различать (Н. Н. Славянов, 1948): 1) пластовые минеральные воды, находящиеся в порах или трещинах в пластах осадочных пород и поднимающиеся по трещинам под влиянием гидростатического или газового давления; 2) жильные восходящие воды, термальные, основная часть которых связана с глубокими слоями стратисферы, а может быть иногда и с магматическими очагами.

Происхождение многих горячих источников В. И. Вернадский связывает с водяными парами, поднимающимися снизу и сгущающимися в воду. Движение восходящих жильных вод обусловлено давлением газов, зарождающихся при химических реакциях, и с давлением вследствие орогенических процессов. К категории подобных вод он относит акратотермы, т. е. горячие слабоминерализованные воды, циркулирующие в изверженных породах.

В статье, специально посвященной пластовым водам (1932), В. И. Вернадский развивает свою идею о единстве природных вод и указывает на необходимость создания единого учения о природных водах. Он пишет: «гидрогеология, в подавляющей обычной части своей работы, чрезвычайно сузила свои задачи, свела их практически только к выяснению геологического положения вод, их движения и к очень неполному, явно недостаточному, представлению об их химическом составе» (1932, стр. 52).

Хотя природные воды неразрывно между собой связаны, но проникая через всю земную кору, они должны быть в разных частях ее различны, ибо условия в разных областях земной коры резко меняются. Земная кора концентрически распадается на земные оболочки, геосферы, для которых свойственны свои физико-химические условия, свой химизм, температура, давление. При изучении истории природных вод В. И. Вернадский рекомендует учитывать две температуры земных водяных паров: критическую температуру воды, выше которой может существовать только ее газовая фаза, и температуру водяного пара, выше которой он из инертного газа превращается в сильную кислоту. По С. Аррениусу, эта температура лежит выше 500° С, но кислые свойства воды появляются постепенно по мере повышения температуры.

В. И. Вернадский выделяет два типа рассолов: «существует резкое отличие месторождений каменной соли, связанных с замиранием морских бассейнов, где играют роль, кроме NaCl, магний, калий, ионы SO_4'', от ее месторождений, связанных с соляными рассолами пластовых вод, где огромную роль играет $CaCl_2''$. И, наконец, цитируемый ученый неоднократно указывал на огромную роль воды в жизненных процессах. Он приводит выражение французского ученого Рауля Дюбуа «жизнь есть одушевленная вода» (1932, стр. 54). Существуют

многочисленные организмы, на 99,7% и больше по весу состоящие из воды.

На развитие представлений о формировании состава минеральных озер и подземных вод огромное влияние оказала теория метаморфизации рапы, разработанная Н. С. Курнаковым, С. А. Щукаревым и С. А. Валяшко. Термин «метаморфизация вод или рассолов» впервые предложен Н. С. Курнаковым. Под этим термином он понимал изменение химического состава озерной рапы под влиянием вносимых в озеро карбонатов кальция. В 1917 г. Н. С. Курнаковым (1939) совместно с С. Ф. Жемчужным была дана генетическая классификация приморских соляных озер, основанная на идее постепенного обеднения рапы ионами SO''_4, а затем ионами $Mg^{\cdot\cdot}$ вследствие реакций двойного солевого обмена сперва между $MgSO_4$ и $CaCO_3$, а затем $MgCl_2$ с $CaCO_3$. Карбонаты кальция вносятся в озеро поверхностными и подземными водами. Процессы метаморфизации рапы в озере-лагуне, отшнуровавшейся от моря, выражаются двумя уравнениями: на первой стадии

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O;$$

на второй стадии

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 = CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

Таким образом, метаморфизация морской соляной массы связана с образованием доломита и с явлениями доломитизации известняков и мергелей.

Следует отметить, что задолго до Н. С. Курнакова, в пятидесятых годах прошлого столетия, для объяснения генезиса доломитов аналогичные реакции были предложены Гайдингером

$$2CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4$$

и Мариньяком

$$2CaCO_3 + MgCl_2 \rightleftarrows CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaCl_2.$$

Приведенными реакциями Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный объясняли происхождение в рапе озер Перекопской группы (Крым) хлоридов кальция, присутствующих обычно в незначительных количествах.

В дальнейшем таким же способом стали объяснять происхождение хлор-кальциевых континентальных озер и подземных рассолов, а также вод хлор-кальциевого типа. Например, образование вод Мацесты В. П. Шишокиным (1926) представляется как результат взаимодействия вод Черного моря с известняками. Автор ставит этот процесс в зависимость с приведенными выше реакциями. И совсем недавно для аналогичной цели реакция Мариньяка была использована В. И. Гуревичем (1960), хотя несмотря на свою почти столетнюю давность она до сих

пор не имеет удовлетворительного экспериментального обоснования.

В 1930 г. С. А. Щукарев и Т. А. Толмачева (1930) выдвинули коллоидно-химическую теорию соляных озер. Вместо реакции двойного солевого обмена авторы предлагают реакции обменной адсорбции, которым придается решающее значение в сложных химических процессах, протекающих в озерах.

Эти реакции следующие:

$$MgSO_4 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) \rightarrow CaSO_4 + Mg^{\cdot\cdot}\ (коллоид),$$

$$MgCl_2 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) \rightarrow CaCl_2 + Mg^{\cdot\cdot}\ (коллоид).$$

Механизм указанных процессов существенно отличается от механизма реакции Гайдингера и Мариньяка, хотя результат получается один и тот же: исчезновение из раствора сперва ионов SO_4'', а затем ионов $Mg^{\cdot\cdot}$ и появление ионов $Ca^{\cdot\cdot}$. Судьба магния, однако, различна: по Н. С. Курнакову, возникает доломит, по С. А. Щукареву, магний просто адсорбируется.

В случае изменившихся климатических и геологических условий могут протекать обратные реакции типа

$$2Na^{\cdot}\ (коллоид) + CaSO_4 \rightarrow Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) + Na_2SO_4,$$

$$2Na^{\cdot}\ (коллоид) + CaCO_3 \rightarrow Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) + Na_2CO_3.$$

Образовавшиеся таким способом сульфат натрия и сода дают начало содовым и сульфатным материковым озерам. Реакции адсорбционного обмена в озерах протекают между рапой и иловыми коллоидами, заключенными в донных отложениях.

В одной из статей (1937) С. А. Щукарев приходит к следующим интересным выводам. При сгущении рапы в озере не только ионы магния, но даже натрия (в силу своей большой концентрации) могут вытеснять кальций из коллоидного комплекса почвенных и глинистых частиц, попадающих в озеро, по реакции

$$MgSO_4 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) \rightarrow CaSO_4 + Mg^{\cdot\cdot}\ (коллоид),$$

$$MgCl_2 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) \rightarrow CaCl_2 + Mg^{\cdot\cdot}\ (коллоид),$$

$$2NaCl + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид) \rightarrow CaCl_2 + 3Na^{\cdot}\ (коллоид).$$

При условии малой солености, когда натрий и магний делаются более слабыми конкурентами кальция (в силу своей уменьшающейся концентрации), идут обратные процессы типа

$$CaSO_4 + 2Na^{\cdot}\ (коллоид) \rightarrow Na_2SO_4 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид),$$

$$CaCO_3 + 2Na^{\cdot}\ (коллоид) \rightarrow Na_2CO_3 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид),$$

$$CaSO_4 + Mg^{\cdot\cdot}\ (коллоид) \rightarrow MgSO_4 + Ca^{\cdot\cdot}\ (коллоид).$$

Первая группа процессов, которую С. А. Щукарев называет лиманной метаморфизацией, ведет сперва к исчезновению из

рапы $MgSO_4$ (осаждение $CaSO_4$, а потом и $MgCl_2$ с одновременным накоплением $CaCl_2$); вторая группа процессов, названная материковой метаморфизацией, связана с накоплением Na_2SO_4, $NaHCO_3$ и $MgSO_4$.

Лиманная метаморфизация имеет место в самом озере при попадании в него глинистых частиц. Процессы материковой метаморфизации протекают в слегка засоленных почвах при промывании их пресными водами, содержащими $CaCO_3$ и $CaSO_4$. Скопляясь в пониженных участках рельефа местности, промывные воды могут дать содовое или сульфатное озеро.

Теория метаморфизации рассолов в дальнейшем разрабатывалась М. Г. Валяшко (1939, 1952), рассматривавшим соляные озера как сложную водную химически весьма подвижную систему. Он предложил свою генетическую классификацию, являющуюся развитием классификации Н. С. Курнакова.

М. Г. Валяшко делит озера на три гидрохимических типа, характеризующихся соответствующими коэффициентами. В основе классификации лежат не преобладающие ионы, а некоторые ассоциации ионов (соли). Так, к первому карбонатному типу относятся озера, содержащие соду. Второй сульфатный тип делится по наличию характерных солей на два подтипа: сульфатно-натриевый и хлор-магниевый. К хлор-магниевому подтипу сульфатного типа относится морская вода. Третий хлоридный тип отличается от предыдущих содержанием хлоридов кальция. К этому типу, называемому В. А. Сулиным хлор-кальциевым, относятся, в частности, нефтяные воды.

Между перечисленными типами существует генетическая связь, выражаемая М. Г. Валяшко следующей схемой:

Карбонатный → Сульфатный → Хлоридный
тип ← тип ← тип

Стрелки слева направо указывают направление нормального «прямого» хода метаморфизации, а справа налево — «обратного». Направление процессов метаморфизации зависит от физико-географических условий, в которых озеро находится.

Прямой или нормальный процесс, по М. Г. Валяшко, идет при увеличении сухости климата, концентрировании и перемещении сверху вниз в случае подземных вод. Изменение состава природных вод в обратном направлении, т. е. накопление в растворе ионов SO_4'' и далее ионов CO_3'' и HCO_3' с соответствующим изменением катионного состава, называется «обратным» процессом метаморфизации. Связано такое направление метаморфизации с увлажнением климата, понижением минерализации природного раствора и увеличением водообильности. Применяя к указанным процессам терминологию С. А. Щукарева, нетрудно увидеть, что прямой ход процесса есть не что иное, как лиманная метаморфизация, а обратный ход — материковая метаморфизация.

К группе процессов метаморфизации М. Г. Валяшко относит еще процессы взаимодействия компонентов данного природного раствора P_1 с таковыми другого природного раствора P_2 при их смешении. В результате образуется метаморфизованный раствор P_3 и твердый осадок Тв. Последний состоит из карбонатов кальция, магния, железа и гипса. Взаимодействие изображается следующим образом: $P_1 + P_2 \rightleftarrows P_3 + \underline{\text{Тв.}}$

↓

Схема М. Г. Валяшко фигурирует в новейших научных монографиях и учебных пособиях и обычно не вызывает сомнений. По сути дела данная схема должна была бы отражать идею эволюции соляного озера. Согласно ей, содовое озеро в процессе засоления превращается в сульфатное и далее — в хлоридное (хлор-кальциевое). При рассолении, следовательно, имеют место противоположные превращения. Однако при такой трактовке развитие идет по кругу и по существу никакой эволюции нет.

Подобный критический разбор теории метаморфизации был дан в нашей статье (Е. В. Посохов, 1962). Изучение соляных озер такого огромного региона, как Казахстан, позволило нам придти к заключению, что гидрохимические типы озер всецело определяются условиями их питания. Их нельзя рассматривать как отдельные стадии процесса метаморфизации озерной рапы. Ведущими факторами формирования соляной массы озер являются физико-географические, геологические и гидрогеологические условия их нахождения. Нами было выделено пять типов соленакопления (1954, 1955). В любом районе, характеризующемся своими физико-географическими условиями и геологической обстановкой, распространены озера определенного типа. Например, в Прибалхашье и Приаралье — сульфатные (преимущественно сульфатно-натриевые) озера, в Прикаспийской низменности — хлор-магниевые и хлор-кальциевые, в Центральном Казахстане — сульфатно-натриевые и хлор-магниевые, в Кулунде (Западная Сибирь) — содовые и сульфатные озера.

За период существования озера в составе его соляной массы, конечно, происходят существенные изменения, но гидрохимический тип озера чаще всего сохраняется. Так, при питании бессточной котловины сульфатными водами образуется сульфатное озеро и при засолении оно продолжает оставаться сульфатным, превращаясь при полном усыхании в мертвое месторождение сульфатных солей, каковых много в Прибалхашье и Приаралье.

Если хлор-кальциевый тип рассматривать как конечную стадию существования озера, то озера с таким составом встречались бы всюду. Однако во многих районах (Прибалхашье, Приаралье и др.) они совсем отсутствуют. На обширной территории Центрального Казахстана нами были обнаружены только три озера слабо выраженного хлор-кальциевого типа. В питании их

принимают участие глубинные хлор-кальциевые воды. Довольно частое появление таких озер в Западном Казахстане также обязано наличию здесь хлор-кальциевых (нефтяных) подземных вод, выходящих во впадинах на земную поверхность.

При концентрическом или цепочкообразном расположении озер в пределах одной впадины часто наблюдаются различные гидрохимические типы. На верхних террасах находятся гидрокарбонатно-кальциевые, реже гидрокарбонатно-натриевые (содовые) умеренно минерализованные озера, на нижних террасах сосредоточиваются более минерализованные (иногда самосадочные) сульфатно-натриевые озера и в самом низу располагается самосадочное, обычно галитовое озеро с хлоридно-магниевой рапой.

Указанное распределение озер обусловлено дифференциацией ионного состава вод в озерах под влиянием испарения и выпадения солей. Образование озер на склонах впадины связано с обнажением зеркала грунтового потока, направленного от периферии к центру впадины. После отложения мирабилита в сульфатном озере остаточная хлоридно-натриевая рапа весной уносится грунтовыми водами в нижележащее озеро. Благодаря периодической проточности из верхних озер выносятся хлоридные соли, скапливающиеся в самом нижнем бессточном озере. Стало быть, и в этом случае различия в гидрохимических типах определяются их различным режимом и условиями питания.

Процессы метаморфизации природных вод весьма разнообразны. В пустынных условиях в качестве метаморфизующего агента выступает ветер, уносящий легко развеваемые соли (обезвоженный мирабилит), что приводит к потере сульфатов и к превращению в почти чистое хлоридное озеро. В результате полного выдувания солей на месте самосадочного озера может возникнуть пресное (Е. В. Посохов, 1947).

Идеи метаморфизации и существования постоянной генетической связи различных типов подземных вод прочно вошли в гидрогеологию и гидрохимию, пронизывая все современные гидрохимические представления.

С позиции теории метаморфизации глубинные минерализованные воды очень часто трактуются как производные морской воды современного состава, подвергшиеся в недрах земли коренной метаморфизации.

Некоторые исследователи допускают участие континентальных вод («древнеинфильтрационные воды») в образовании подземных рассолов, но и в этом случае они считаются конечным продуктом метаморфизации химического состава вод, наблюдаемых на поверхности в настоящее время. Следовательно, отрицается возможность существования в прошлые геологические периоды вод иного химического облика и, стало быть, идея эволюции гидросферы. В этом, по-видимому, сказалось влияние

взглядов В. И. Вернадского, согласно которым химический состав океанов остается неизменным в течение всей геологической истории, являясь планетной постоянной.

Особый интерес возбуждает вопрос о происхождении глубинных рассолов хлор-кальциевого типа ($Cl^{I} > Na^{\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$). В отличие от хлоридно-натриевых рассолов образование их нельзя объяснить простым растворением, поскольку хлориды кальция в твердой фазе встречаются как исключение, а хлор-кальциевые рассолы, наоборот, пользуются региональным распространением.

Первоначально подобные рассолы трактовались как захороненные воды древних морей и других водоемов, сохранившие до наших дней свой химический состав в неизменном виде («реликтовые» воды). Но последние по химическому составу сильно отличаются от современных морских вод, и в дальнейшем глубинные рассолы хлор-кальциевого типа стали рассматривать как подвергшиеся в недрах земли глубокой метаморфизации погребенные воды древних морей, лагун и других водоемов, имеющих минерализацию значительно более высокую, чем современная океанская вода. Термин «реликтовые» воды был отброшен. В таком усовершенствованном виде гипотеза погребенных вод фигурирует в трудах советских гидрогеологов.

Различают два рода погребенных вод: сингенетические, образовавшиеся одновременно с содержащими их осадками, и эпигенетические — проникшие из морского бассейна в ранее сформировавшиеся проницаемые горные породы, залегающие под дном и в берегах моря.

В отношении характера метаморфизации взгляды исследователей расходятся. По мнению Г. Н. Каменского и А. Н. Бунеева, метаморфизация имеет место в самих морских бассейнах и захоронению подвергается уже метаморфизованная вода; Н. В. Тагеева процесс метаморфизации морских вод переносит в толщу иловых отложений; по В. А. Сулину, метаморфизация вод происходит в подземной глубинной обстановке. Точно так же механизм рассматриваемого процесса интерпретируется по-разному.

Г. Н. Каменский (1958, 1959) резкое отличие глубинных рассолов от морской воды объясняет главным образом процессами ее метаморфизации в период нахождения в замкнутых усыхающих бассейнах-лагунах. В них вода достигает предельной концентрации для значительной части растворенных солей. Появление в воде хлоридов кальция автор связывает с возникающими реакциями по схемам Гайдингера и Н. С. Курнакова. В результате выпадения солей вместе с увеличением общей минерализации повышается и содержание микроэлементов йода, брома, бора и др. Таким образом, Г. Н. Каменский исходит из аналогии с процессами метаморфизации, якобы доказанными для соляных озер, связанных с морем и находящихся в условиях теплого сухого климата.

В основу рассуждений А. Н. Бунеева (1956) также положена аналогия с процессами метаморфизации в современных озерах, однако этот автор придерживается трактовки С. А. Щукарева.

По мнению А. Н. Бунеева, во внутриконтинентальных мелководных морях с сильно развитой береговой линией при отсутствии или несовершенной связи с океаном вода подвергается метаморфизации вследствие взаимодействия с привносимым реками терригенным коллоидным материалом (в виде процессов обменной адсорбции). Путем опытов по взаимодействию материковых глин с морской водой он показал, что метаморфизация воды в эпиконтинентальных морях в зависимости от того, находится ли море в стадии трансгрессии или регрессии, может происходить в двух направлениях. При трансгрессии моря смываемый с суши материал в результате взаимодействия с пресными гидрокарбонатно-кальциевыми водами суши обогащен ионами кальция. Поступая вместе с речными водами в море, этот материал вступает во взаимодействие с морской водой по следующей уже знакомой нам схеме:

$$2NaCl + Ca^{\cdot\cdot}\ (адсорбц.) \rightleftarrows CaCl_2 + 2Na^{\cdot}\ (адсорбц.),$$

Указанный процесс, по автору, приводит в конечном счете к образованию хлоридно-натриево-кальциевых вод.

При регрессии моря в сокращающемся бассейне собираются соли, смываемые атмосферными водами с поверхности обнажающихся площадей морских осадков. Реакции адсорбционного обмена вследствие изменившихся условий идут уже в другом направлении:

$$CaSO_4 + 2Na^{\cdot}\ (адсорбц.) \rightarrow Na_2SO_4 + Ca^{\cdot\cdot}\ (адсорбц.)$$

или

$$Ca(HCO_3)_2 + 2Na\ (адсорбц) \rightarrow 2NaHCO_3 + Ca^{\cdot\cdot}\ (адсорбц).$$

При таком ходе метаморфизации раствора образуется сульфатно-натриевый и гидрокарбонатно-натриевый типы морских вод. За счет погребения или инфильтрации морских вод указанных трех типов возникли соответствующего состава подземные рассолы, вскрываемые сейчас глубокими скважинами. Хотя в настоящее время на земле нет морей хлор-кальциевого или содового типа, по предложению А. Н. Бунеева, они могли существовать в прошлые геологические эпохи. Здесь автор ссылается на современные хлор-кальциевые и содовые озера, которые, по его мнению, образуются именно таким способом.

Н. В. Тагеева (1955) главным метаморфизующим фактором считает обменно-адсорбционные процессы, протекающие внутри горных пород и илов, которые она склонна толковать очень широко, распространяя их на все песчано-глинистые породы. На основании своих экспериментов Н. В. Тагеева делает вывод

о том, что погребенные хлоридные щелочноземельно-натриевые бессульфатные воды возникают при взаимодействии морской воды с глинистыми породами в период осадконакопления в прибрежных областях моря. Микробиологическое восстановление сульфатов в погребенной морской воде и обменная адсорбция с глинистыми породами, по мнению Н. В. Тагеевой, — явления региональные; без одного из них не образовалась бы вода хлор-кальциевого типа. Концентрирование воды, по автору, происходит благодаря адсорбции частиц H_2O глиной.

Другие сторонники теории метаморфизации считают глубинные рассолы обычными поверхностными водами профильтровавшимися в пористой среде и приобретшими высокую минерализацию и особый химический состав вследствие перераспределения воднорастворимых солей между породами и подземными водами посредством выщелачивания и растворения. Но и в этом случае без привлечения реакции катионного обмена происхождение вод хлор-кальциевого типа представляется загадочным.

По В. А. Сулину (1948), химический состав подземных вод определяется условиями их формирования в той или иной конкретной природной обстановке. В глубоко погруженных частях гидрогеологически закрытых структур воды хлор-магниевого типа преобразуются в высокоминерализованные воды хлор-кальциевого типа вследствие того, что в глубинной обстановке идут процессы метаморфизации солевого состава воды и накопление в них хлоридов кальция. Последние накапливаются благодаря реакциям катионного обмена, которые протекают в сторону вытеснения поглощенного кальция пород натрием подземных вод. Таким образом, хлориды кальция — специфический компонент подземных вод глубинной обстановки.

В тридцатых годах гидрогеологами устанавливается связь происхождения химического состава подземных вод с геологическими условиями. Геологические факторы выступают как движущая сила процессов формирования вод и определяют в каждом конкретном случае их характер и своеобразные черты. В дальнейшем было замечено, что эта причинная зависимость осложняется действием гидрогеологических факторов, главным образом динамики подземных вод — интенсивностью водообмена в горных породах.

Н. С. Пчелиным (1935) и В. В. Штильмарком (1938) введено понятие о «гидрогеохимическом поле», под которым понимается геологический комплекс пород, характеризующийся течением в нем однородных «гидрогеохимических процессов», приводящих к образованию близких типов вод. Для складчатых сооружений, где складки образуют полосы, обычно вытянутые в определенном направлении, применяется термин «гидрогеохимическая зона» (А. М. Овчинников). Н. И. Толстихин (1938) обосновал по целому ряду геологических признаков выделение провинций

274572

Ленинградский Гидрометеорологический ин-т БИБЛИОТЕКА

минеральных вод или гидрохимических провинций, в пределах которых распространены определенные группы минеральных вод. В трудах этого автора (1955, 1958, 1959) получило дальнейшее развитие учение о гидрохимических зонах артезианских бассейнов.

К. И. Маков во всех своих работах (1944, 1946, 1947, 1948) систематически проводил идею взаимосвязи между геологической историей района и формированием различных типов подземных вод. Автор разработал метод структурно-гидрогеологического анализа, который основан на детальном анализе фаций, геотектонических процессов, гидродинамики и гидрогеохимии водоносных горизонтов. В оригинальной статье (1948) К. И. Маков сообщает, что история формирования подземных вод определяется главным образом тремя факторами: а) фациальными условиями, определяющими возникновение водовмещающих пород и сингенетических подземных вод; б) взаимовлиянием вмещающих пород и воды, определяющим процессы метаморфизации воды, особое значение при этом могут иметь биохимические процессы; в) геотектоникой района.

Н. К. Игнатович (1944) предложил производить гидрогеологическое районирование на основе двух принципов: геолого-структурного и гидродинамического. В разработанной им схеме (1947) зональности и условий образования подземных вод фигурируют геохимические зоны (гипергенеза и катагенеза), гидрогеодинамические зоны (активного, затрудненного и застойного водного режима) и гидрогеохимические зоны. Среди последних автор различает зону активного выщелачивания хлоридов и сульфатов, в которой формируются преимущественно пресные гидрокарбонатные воды; зону медленного вымывания из пород солевого комплекса (морских, лагунных и других фаций), в которой формируются воды преимущественно сульфатно-хлоридные, щелочные, термальные и зону аккумуляции солей, метаморфизации вод, геохимических и физико-химических процессов (диффузия, осмос и др.). В последней зоне формируются высокоминерализованные хлоридно-натриево-кальциевые воды и рассолы.

В настоящее время гидрогеодинамические и гидрогеохимические (гидрохимические) зоны широко применяются в области гидрогеологии и гидрохимии при всякого рода генетических построениях. Понятия о гидродинамической и гидрохимической вертикальной зональности подверглись дальнейшей разработке и уточнению.

В работах А. И. Силина-Бекчурина по региональной гидрогеологии (1949), а также в других его трудах (1958а, 1958б, 1960) обстоятельно прослежена роль колебательных движений в формировании подземных вод. Колебательные движения, по автору, изменяют гидродинамический режим и вызывают нару-

шения равновесия между так называемым «солевым комплексом пород» и контактирующим с ним водным раствором. Автор выделяет несколько разновидностей «солевого комплекса пород» (термин был предложен А. Н. Бунеевым): нормальный, метаморфизованный, выщелоченный, разрушенный. Согласно А. И. Силину-Бекчурину, сохранение вод морского генезиса в породах дочетвертичного возраста ввиду неоднократных движений земной коры возможно лишь в весьма редких случаях. Такой взгляд встречает возражения со стороны многих исследователей.

С целью изучения закономерностей формирования химического состава грунтовых вод А. И. Силин-Бекчурин выполнил ряд экспериментов, показывающих механизм образования различных химических типов вод (1956). Рисуемыми автором реакциями катионного обмена можно объяснить наблюдаемую в аридных климатических условиях пестроту химического соства грунтовых вод.

В статьях И. К. Зайцева (1958, 1961) о генезисе подземных рассолов удачно применен метод палеогидрогеологического анализа. Согласно автору, подземные рассолы своим происхождением обязаны процессам лагунного и континентального засоления, вызвавшим формирование галогенных формаций в условиях аридного климата в минувшие геологические эпохи. Связь распространенности рассолов с присутствием соленосных отложений иллюстрируется приложенной к одной из статей (1958) схематической картой. Упомянутым автором также показана роль гидрогеологических структур в формировании подземных вод (1959).

Анализ геологоструктурных условий малоизученных в гидрогеологическом отношении районов дает известную основу для прогностических высказываний о местах нахождения подземных вод, об их количестве и качестве. Этот принцип был использован У. М. Ахмедсафиным (1961) при составлении карт прогнозов артезианских бассейнов Казахстана.

В работах О. А. Алекина (1948, 1953) рассматривается влияние на формирование состава природных вод горных пород, почв, организмов, климата и водного режима. Возникающие при этом процессы он делит на две группы. К первой группе относятся процессы взаимодействия воды с породами, почвами и организмами, в результате которых происходит непосредственное обогащение вод ионами и молекулами. Ко второй группе процессов, косвенно влияющих на химический состав воды, относятся процессы, обусловленные главным образом климатическими особенностями и водным режимом.

О. А. Алекиным сформулировано определение термина «метаморфизация», под которым он понимает те изменения химического состава природных вод, которые происходят под влиянием

кристаллизации минералов (выпадение солей), катионного обмена и десульфатизации. В книге О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1964) помещена глава о факторах, формирующих ионный сток. В этой главе пространно говорится о процессах взаимодействия вод с породами, почвами, организмами с точки зрения влияния их на химию природных вод.

А. М. Овчинников в одной из своих ранних статей (1934) указал на гидрогеологическое значение познания геологических структур в районах распространения минеральных вод. В статье, опубликованной значительно позднее (1948), этим автором подчеркивается роль геологических условий и динамики в формировании химического состава подземных вод. Автор считает, что при решении вопроса формирования некоторых типов подземных вод необходимо допускать участие древних вод, сохранившихся от прошлых геологических эпох. Он выдвигает положение: химический состав подземных вод отражает геологическую историю района. В дальнейшем А. М. Овчинников (1948) развивает это положение и приходит к заключению, что состав древних вод отражает гидрогеологические условия прошлого (палеогидрогеологию). Палеогидрогеологическому анализу месторождений минеральных вод им посвящена специальная статья (1958а).

А. М. Овчинников выделяет три основных генетических типа вод (1948): инфильтрационные — атмосферного происхождения; седиментационные — измененные древние воды морских и озерных бассейнов; возрожденные — воды, выделяющиеся при нагревании минералов и горных пород, т. е. переходящие из связанного состояния в свободное. Каждый выделенный тип характеризуется определенными признаками и коэффициентами.

Г. Н. Каменский (1947, 1959) заимствовал из области геохимии два термина: «генетические циклы» и «генетические типы». Эти термины автор удачно применил к подземным водам, создав, таким образом, свою довольно стройную систему генезиса подземных вод. Он выделяет три генетических цикла: инфильтрационный или континентальный, морской или осадочный, метаморфический или магматический. Конкретное проявление того или иного цикла в определенной геологической обстановке дает тот или иной генетический тип подземных вод. В пределах, например, инфильтрационного цикла Г. Н. Каменский различает три генетических типа: грунтовые воды выщелачивания, грунтовые воды континентального засоления и артезианские воды выщелачивания. Мы не будем здесь останавливаться на описании генетической системы Г. Н. Каменского, поскольку она вошла в учебные пособия. Как уже было сказано, при выяснении происхождения подземных вод автор привлекает реакции Гайдингера, Курнакова, катионный обмен, процессы выщелачивания, испарения и прочее.

В книге К. В. Филатова (1956) имеется глава, в которой кратко рассматриваются основные факторы формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Автор выделяет две группы факторов в зависимости от «формы приложения данного фактора к системе подземного раствора» и от «формы воздействия данного фактора на эту систему» (стр. 99). К первой группе факторов он относит геологический, климатический, гидродинамический, биогенный, искусственный, газовый, физико-химический факторы. Они являются внешними по отношению к системе подземного раствора факторами. Во вторую группу попадают факторы физические (температура, давление, концентрация, диффузия), гравитационный, время и пространство.

По автору, внешние факторы являются переменно-временными по силе и направлению, внутренние же — постоянно действующими. Особое значение придается гравитационному фактору, который в отличие от всех других факторов, перечисленных выше, кроме постоянства своего воздействия, характеризуется еще постоянством направления к центру Земли (притяжение).

Е. А. Барс (1958) в статье о гидрохимических исследованиях при поисках нефти рассматривает климатический, геоморфологический, тектонический, литологический, гидрогеологический факторы с точки зрения влияния их на химический состав подземных вод. Перечисленные факторы, по мнению автора, должны быть положены в основу интерпретации данных гидрохимической съемки.

А. А. Карцев (1960) указал на важное значение палеогидрогеологических исследований для выяснения вопросов образования месторождений полезных ископаемых. В качестве гидрохимических показателей генезиса и истории подземных вод он предлагает использовать некоторые коэффициенты, характеризующие количественные соотношения между различными компонентами состава вод: натрий-хлорный, хлор-бромный, гелий-аргоновый коэффициенты, а также изотопный состав вод. К числу других параметров, способствующих выяснению истории подземных вод, А. А. Карцев относит: воднорастворимые комплексы, современную динамику подземных вод, палеотектонические, палеогеографические, палеогеологические карты и другие данные.

П. А. Крюков (1960) в комплексе процессов, формирующих состав подземных вод, выделяет три основные группы: 1) гидродинамические процессы — перемещение подземных вод главным образом под влиянием гравитационных и тектонических сил, 2) химические процессы — т. е. химические (и биохимические) процессы, протекающие как в самой воде, так и при взаимодействии между водой и минералами вмещающих пород; им

принадлежит главная роль в формировании и изменении состава вод; 3) коллоидно-химические поверхностные процессы, к которым относятся, с одной стороны, процессы связывания воды, и с другой — процессы обменной адсорбции ионов, приводящие к изменению состава растворов.

В. А. Приклонский (1958) подчеркивает важное значение экспериментальных исследований при выяснении закономерностей формирования подземных вод. При помощи экспериментов можно определить роль отдельных факторов в формировании состава вод и дать их примерную количественную оценку. Автор указывает на необходимость эмпирического изучения диффузионных и осмотических явлений в глинистых породах, фильтрационного эффекта Коржинского, процессов гравитационного и тектонического уплотнения глин, а также минералообразования.

М. С. Гуревич (1958, 1961) рассмотрел факторы биогенной метаморфизации подземных вод, которая заключается в изменении ионного и газового состава в результате деятельности микроорганизмов. По мнению упомянутого автора, почти все подземные воды биосферы в той или иной степени и на разных этапах своей геологической истории претерпели биогенное изменение химического состава.

В последнее время усилия гидрогеологов в области нефтяной гидрогеологии сосредоточены на выяснении роли геостатического давления в формировании подземных вод, поскольку от этого фактора зависит режим нефтяных вод и влияние их на образование и сохранение нефтяных залежей. С геостатическим давлением связаны наблюдаемые местами аномально высокие пластовые давления. Указанной проблеме посвящены статьи В. Ф. Линецкого, Ю. В. Мухина, Н. Б. Вассоевича, А. Е. Ходькова, Б. М. Яковлева и других авторов.

В нефтяной гидрогеологии возникло новое представление о «седиментационных напорных системах», характеризующихся своим особым гидродинамическим и гидрохимическим режимом, совершенно отличным от инфильтрационных напорных систем. В седиментационной напорной системе вода поступает не из области питания в обычном смысле этого слова, а из уплотняющихся глинистых пород под воздействием механического давления вышележащих толщ. Эта концепция имеет исключительное значение для понимания образования седиментационных вод морского генезиса и условий сохранности их в недрах земли.

Для установления той роли, какую играют отжимаемые из глинистых толщ растворы в формировании водоносных горизонтов, гидрогеологами и гидрохимиками были произведены экспериментальные исследования по отжиманию поровых растворов из глин или горных растворов (П. А. Крюков, В. Д. Ломтадзе, А. К. Бабинец, А. Н. Козин, Л. И. Номикос и др.). Результаты

этих экспериментов наглядно показали, что при уплотнении глин выделяется огромное количество воды. Следовательно, в соответствующих условиях поровые растворы могут являться ведущим фактором формирования запасов и химического состава подземных вод. Некоторые типы глубинных рассолов, по-видимому, представляют собой отжатые из горных пород геостатическим давлением растворы.

Начиная с 1946 г. автор данной книги в своих статьях и монографиях затрагивал вопросы происхождения ионно-солевого состава поверхностных и подземных вод. Причина разнообразия химического состава рассолов соляных озер им была объяснена различиями в условиях питания и природной обстановки местонахождения озер. При исследовании подземных вод зоны выветривания изверженных пород Центрального Казахстана автору удалось подметить зависимость катионного состава вод от минералогических особенностей водовмещающих пород (1956, 1959, 1960, 1962).

Совместно с П. В. Гордеевым автор пришел к заключению, что высокая минерализация грунтовых вод западной части Прикаспийской низменности объясняется не только континентальным соленакоплением, как полагал ранее Г. Н. Каменский, а главным образом морскими трансгрессиями (1962 б).

В статьях автора предлагаемой книги дан также критический разбор теории метаморфизации (1962а), гипотезы подземного испарения (1961) и некоторых других концепций происхождения подземных хлоридно-кальциевых рассолов (1960б, 1963а, 1963б). Сам же автор, придерживаясь гипотезы погребенных или захороненных вод, в отличие от других ее сторонников, не рассматривает хлоридные кальциевые рассолы как продукт метаморфизации морских вод современного состава или каких-либо других вод поверхностного происхождения. Он полагает, что глубинные рассолы указанного состава, хотя и не тождественны водам древних морей, но в большинстве случаев носят унаследованный характер, т. е. в той или иной степени отражают состав древних морских бассейнов (1962а).

Последние наши работы посвящены выяснению роли естественных факторов в формировании химического состава подземных вод: катионного обмена (1963), литолого-минералогического состава горных пород (1964а), минералообразования (1964б), гидродинамики (1964д), физико-химических (1965а), физико-географических (1965б). Была высказана своя точка зрения на происхождение некоторых вертикальных гидрохимических зон (1963, 1964).

Глава II

О ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД. РАЗДЕЛЕНИЕ ФАКТОРОВ НА ГРУППЫ

В книге использована клиссификация О. А. Алекина. Эта классификация проста, легко запоминаема и удачно сочетает два принципа химического классифицирования природных вод. По преобладающим ионам воды делятся на классы и группы, а по соотношениям между ионами — на типы. Типы вод позволяют судить о генезисе воды, ее химических свойствах и качествах. Однако данная классификация более годна для систематизации поверхностных вод. Из сферы внимания ее автора выпал очень важный тип подземных вод, названный В. А. Сулиным хлоридно-кальциевым. Чтобы приспособить классификацию О. А. Алекина к подземным водам без нарушения ее цельности, мы предложили тип III разделить на два самостоятельных типа IIIа и IIIб. После такого деления типы О. А. Алекина будут совершенно идентичны типам В. А. Сулина. Важно подчеркнуть, что эти же самые типы, но под другими наименованиями, фигурируют в классификации, предложенной М. Г. Валяшко еще в 1935 г. для систематизации рассолов соляных озер.

В классификации М. Г. Валяшко классов и групп нет, а все рассолы делятся на три типа: карбонатный, сульфатный и хлоридный. Выделение типов производится по присутствию в рассолах характерных солей. Так, карбонатный (содовый) тип отличается присутствием в рассоле $NaHCO_3$, хлоридный тип — хлоридов кальция. Сульфатный тип в зависимости от наличия в рассоле Na_2SO_4 или $MgCl_2$ М. Г. Валяшко разделяет на два подтипа: сульфатно-натриевый и хлоридно-магниевый. В данной классификации гидрохимические типы дают возможность предсказывать прогноз о составе выпадающих из рассолов солей.

Сопоставляя теперь типы вод по разным классификациям, мы получаем полное совпадение (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление типов вод по разным классификациям

М. Г. Валяшко (1935)	В. А. Сулин (1946)	О. А. Алекин (1946)
Карбонатный	Гидрокарбонатно-натриевый	Тип первый (I)
Сульфатный, подтип Na_2SO_4	Сульфатно-натриевый	Тип второй (II)
Сульфатный, подтип $MgCl_2$	Хлоридно-магниевый	Тип три «а» (IIIа)
Хлоридный	Хлоридно-кальциевый	Тип три «б» (IIIб)

Таким образом, три крупных исследователя, работающих в различных областях гидрохимии, независимо друг от друга пришли к одному и тому же выводу. Это говорит в пользу того, что гидрохимические типы не абстракция, а существуют в природе как объективная реальность.

Как известно, третий тип классификации О. А. Алекина удовлетворяет соотношению $Cl' > Na^{\cdot}$. Следовательно, тип IIIб будет характеризоваться соотношением $Cl' > Na^{\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$, а тип IIIа $Cl' < Na^{\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$. Разделение третьего типа на два значительно расширяет область применения классификации О. А. Алекина. Она становится пригодной для нефтяных вод, озерных и подземных рассолов. Конечно, данная классификация не является универсальной. Она, например, не всегда применима к весьма пресным (ультрапресным) водам с минерализацией до 20—50 мг/л, в которых превалирующими могут быть ионы кремневой кислоты.

Всякие существенные изменения в соотношениях между ионами знаменуют появление нового качества и, следовательно, могут служить основанием для выделения нового типа. Такие соли, как $CaSO_4$ и $MgSO_4$, придают водам специфические особенности. В неопубликованных классификациях А. Г. Бергмана и Н. С. Разницина выделено шесть гидрохимических типов.

Объединяя эквивалентные количества катионов и анионов по методу Фрезениуса, мы получим солевой состав воды. Конечно, подобное комбинирование является «гипотетическим», так как в растворах присутствуют преимущественно ионы, а не соли. Однако для выяснения генезиса вод и для практических целей интерпретация гидрохимических данных строится нами преимущественно на представлении об их солевом составе. Солевая форма позволяет составить предварительное суждение о вкусовых качествах воды, об ее ирригационных, технических и биологических свойствах. И в нашей работе иногда используется солевая форма выражения результатов анализа вод.

В гидрохимической номенклатуре наблюдается разнобой. Одна и та же вода разными исследователями называется поразному. При составлении химического названия воды необходимо соблюдать элементарные правила русского языка, согласно которым основное прилагательное пишется полностью, а прилагательное, указывающее на второстепенное свойство предмета, пишется сокращенно (И. К. Зайцев, 1961). Если в химическом составе преобладают анионы хлоридный и сульфатный, причем сульфатного больше, чем хлоридного, то воду следует называть хлоридно-сульфатной, а не сульфатно-хлоридной.

Под факторами формирования химического состава природных вод понимают движущие силы (причины), обусловливающие течение разнообразных процессов, которые вызывают изменение минерализации и химического состава вод. Среди факторов рационально различать главные (ведущие) и второстепенные, а также прямые и косвенные. Прямыми называются такие, которые непосредственно влияют на состав воды, к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредствованно, т. е. через посредство прямых факторов. Например, тектонические движения являются косвенным фактором, так как под их воздействием из водоупорных глин может выжиматься вода и, поступая в водоносный горизонт, изменять в нем химический состав вод. Горные породы — прямой фактор; растворяясь, они непосредственно обогащают природную воду ионами и молекулами.

По характеру своего воздействия факторы формирования химического состава подземных вод можно разделить на следующие группы: физико-географические, геологические, гидрогеологические, физико-химические, физические, биологические и искусственные факторы. Очевидно, эти же факторы, но по-другому, формируют состав поверхностных вод. В следующих главах изложено описание перечисленных групп факторов формирования химического состава подземных вод, за исключением искусственных факторов, которые ввиду своей специфичности заслуживают специального рассмотрения.

Глава III

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К этой группе факторов относятся рельеф, гидрографическая сеть, климат, процессы выветривания, почвенный покров и растительность. Последний фактор принадлежит также к группе биологических факторов и рассматривается в главе VIII.

РЕЛЬЕФ

Рельеф является косвенным фактором формирования состава вод. Он оказывает влияние на условия водообмена, а от последних зависят минерализация и химический состав природных вод. Степень расчлененности рельефа определяет размеры поверхностного стока и дренированность подземных вод. Чем расчлененнее рельеф, тем интенсивнее водообмен и тем более благоприятные условия создаются для формирования пресных вод.

Роль рассматриваемого фактора более четко выступает в горных районах, где расчлененный рельеф создает отдельные орографические единицы с самостоятельным водным режимом, в которых можно уловить тесную связь химии вод с составом пород. В подобных условиях дает хороший эффект применение гидрохимических критериев при поисках рудных месторождений. При сильно расчлененном рельефе более вероятно расположение рудных тел вблизи поверхности и интенсивнее идет окисление тех или иных участков этих тел. Значительную роль при этом играет экспозиция склонов, поскольку на южных склонах процессы химического выветривания протекают более усиленно.

В районах с сильно расчлененным рельефом, где уровень грунтовых вод залегает на значительной глубине, амплитуда колебания минерализации грунтовых вод меньше, чем в слабо расчлененных районах, но проявляются эти колебания более резко, что объясняется большей динамичностью вод по сравнению с водами слабо дренированных районов (А. А. Коноплянцев с соавторами, 1963).

На равнинных пространствах, а также в условиях мелкобугристого рельефа отмечается пестрота минерализации и состава грунтовых вод. Существенное значение имеют здесь такие элементы рельефа, как лиманы, степные блюдца, старичные ложбины и др. К еле уловимым на фоне ровной поверхности степным западинам, как известно, приурочены линзы пресных вод, окруженных и подстилаемых снизу солеными водами. В областях с аридным климатом рельеф выступает в качестве одного из ведущих факторов формирования природных вод. Если бессточная котловина собирает поверхностный сток и одновременно дренирует подземные воды (является местом их разгрузки), то вследствие высокой испаряемости в котловине образуется соляное или самосадочное озеро. Если дно бессточной котловины лежит выше уровня грунтовых вод и в то же время она аккумулирует поверхностные воды, то при достаточной проницаемости пород, слагающих ее дно, котловина может явиться «областью питания» грунтовых вод и под ее дном сформируется линза пресных или солоноватых вод. По П. В. Гордееву (1959), наиболее благоприятными формами рельефа для образования линз пресных и солоноватых вод являются небольшие по площади, но глубокие котловины, обладающие водосборами значительных размеров.

Таким образом, для выяснения влияния рельефа на гидрохимию надо учитывать и геологическое строение форм рельефа, т. е. решать этот вопрос на базе геоморфологического анализа.

В районах, покрывавшихся в недалеком прошлом морскими водами, функции рельефа сводятся к перераспределению солей поровых растворов, которые сохранились после ухода моря в породах, слагающих эти районы. На перераспределение солей оказывает влияние не только макро- и мезорельеф, но и микрорельеф. Так положительные формы рельефа являются местами рассоления, а отрицательные — засоления, причем эти явления сопровождаются катионным обменом и смешением вод разного состава.

Примером таких районов служит Прикаспийская низменность, которая неоднократно покрывалась морем; последняя трансгрессия имела место примерно 20 тысяч лет назад. Несмотря на такой период времени, соли в грунтовых водах Прикаспийской низменности имеют не континентальное, а в основном морское происхождение (Е. В. Посохов и П. В. Гордеев, 1962; В. С. Самарина, 1963). Однако на отдельных участках легко растворимые компоненты морского солевого комплекса уже вымыты и выщелачиванию подвергается менее растворимый гипс. Наряду с этим имеют место реакции катионного обмена, приводящие к возникновению вторичных сульфатных натриевых вод. Наиболее интенсивно вынос солей осуществляется по склонам понижений, под днищами которых формируются

линзы пресных и солоноватых вод. Химический состав вод линз фиксирует уже следующую стадию рассоления, что сказывается в уменьшении содержания солей в водах, в появлении иных ассоциаций ионов и в доминировании первого (содового) типа — характерного признака далеко зашедшего процесса рассоления.

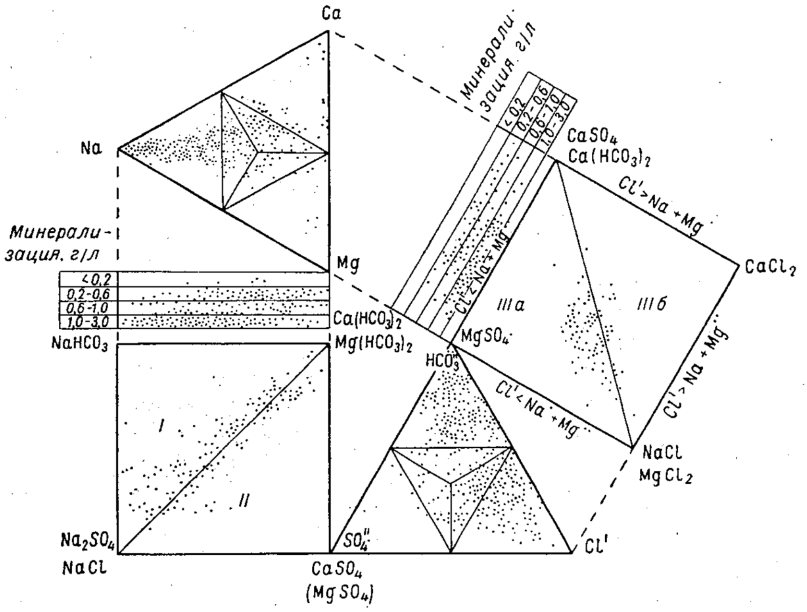


Рис. 1. График химического состава линз пресных и солоноватых вод в Хвалынских и Хазарских отложениях (минерализация менее 3 г/л).

График химического состава грунтовых вод хвалынских и хазарских отложений северо-западной части Прикаспийской низменности (рис. 1) наглядно подчеркивает широкое разнообразие ионного состава этих вод и одним из факторов дифференциации в данных условиях является рельеф.

Я. Е. Арш (1961) на примере Тургайской впадины показал, что в условиях неравномерной изрезанности рельефа накопление солей в почвах и засоление грунтовых вод идет с различной интенсивностью. На плоских водоразделах, с почти горизонтальным залеганием пластов, грунтовые воды сильнее засоляются, чем поверхностные воды, которые остаются пресными. При расчлененном рельефе на водораздельных участках поверхностные воды пресные, а в понижениях — соленые. Грунтовые же воды в этом случае на водоразделах и на склонах в связи с хорошим оттоком не засоляются.

Интересную зависимость между рельефом и агрессивностью вод подметил А. А. Бродский (1963). Как известно, одним из

факторов, определяющих агрессивность подземных вод, является интенсивный водообмен. Большой агрессивностью характеризуются грунтовые воды водоразделов — главной области их питания. Агрессивность их повышается по мере приближения к долине реки, являющейся их дреной. Наиболее агрессивные воды формируются у бровки долины реки. Неагрессивные воды приурочены к пологим частям склона. В ряде высокогорных районов с сильно расчлененным рельефом и большим количеством атмосферных осадков агрессивные грунтовые воды также могут развиваться в известняках.

В слабо расчлененных районах Центрального Казахстана агрессивные воды приурочены лишь к отдельным вершинам, сложенным химически инертными породами (эффузивными и интрузивными) и являющимся местными областями питания. Все остальные пространства, включая и отдельные сложенные известняками возвышенности, заняты неагрессивными грунтовыми водами.

В районах, где обстановка благоприятствует быстрому расходованию агрессивной углекислоты (слабая расчлененность рельефа, высокая химическая активность пород), грунтовые воды вообще не агрессивные. В районах же, где расходование агрессивной углекислоты идет медленно (сильная изрезанность рельефа, слабая химическая активность пород), грунтовые воды часто обладают агрессивностью.

Несколько иная взаимосвязь наблюдается между рельефом и накоплением ресурсов подземных вод. Рельеф перераспределяет выпадающие на земную поверхность осадки, вследствие чего на возвышенностях и их склонах усиливается поверхностный сток и условия питания подземных вод ухудшаются. Наоборот, в пониженных формах рельефа поверхностный сток замедляется и увеличивается инфильтрация вод в почву; это способствует накоплению запасов подземных вод. Например, результаты буровых работ на воду показали повышенную водоносность известняково-мергельных и меловых пород на низких террасах Дона, Донца, Упы по сравнению с верхними террасами и водораздельными участками (Г. М. Миркин, 1960). Помимо рельефа, в данных условиях, очевидно, большое значение имеет различная трещиноватость известняково-мергельной толщи.

ГИДРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕТЬ

Гидрографическая сеть (гидрологический фактор) так же, как и рельеф, — косвенный фактор формирования состава подземных вод. Существенное значение имеют густота гидрографической сети, глубина эрозионного вреза, режим и химический состав речных и озерных вод, характер взаимоотношения речных вод с подземными. Густая гидрографическая сеть способствует водообмену в водоносных горизонтах, выносу солей из них

и обусловливает формирование пресных грунтовых вод. Исключение представляют районы, сложенные закарстованными известняками, в которых гидрографическая сеть редкая или отсутствует, но подземный сток выражен интенсивно и поэтому формируются пресные воды. В условиях редкой сети подземный сток затруднен, что вызывает повышение минерализации грунтовых вод. Всякие режимные изменения в реках сказываются на подземных водах прибрежной полосы.

По характеру взаимодействия, в зависимости от климатических и гидрогеологических условий, выделяют несколько типов взаимосвязи поверхностных вод с грунтовыми. В пределах зоны избыточного и умеренного увлажнения долины рек и котловины озер большую часть года дренируют грунтовые воды и только весной паводковые воды питают их. В зоне недостаточного увлажнения реки (Или, Сыр-Дарья, Аму-Дарья и др.) в течение почти всего года питают грунтовые воды. Во время паводка размеры такого питания увеличиваются. Отметим еще один тип, распространенный в областях карста, горных районах, конусах выноса, характеризующийся постоянным питанием подземных вод водами рек. Несколько своеобразный режим у рек Центрального Казахстана, который отличается исключительно резкой и высокой волной половодья и низким (до полного пересыхания рек) стоком в летнее время года. Эти реки либо сбрасывают свои паводковые воды в бессточные озера, либо питают ими подземные водоносные горизонты.

Если речные воды частично или полностью уходят на пополнение запасов водоносных горизонтов, они, естественно, выступают в роли прямого фактора формирования состава подземных вод. Согласно О. А. Алекину и Л. В. Бражниковой (1957), средний химический состав речной воды для больших бассейнов на определенном отрезке времени является более или менее определенной величиной. Средняя годовая величина минерализации изменяется от 52,4 мг/л (для влажных территорий) до 344 мг/л (для засушливых территорий).

Как правило, менее минерализованные паводковые воды уменьшают минерализацию и изменяют химический состав грунтовых вод в затопляемой полосе, хотя влияние это не должно сказываться на большую глубину. В области сухих степей и пустынь минерализация паводковых вод в начальный период паводка может быть более высокой, чем в конечную его стадию. Например, в 1950 г. паводковые воды р. Сарысу имели минерализацию 11/IV 3,03 г/л, а 21/IV — 1,97 г/л (Е. В. Посохов, 1960). Аналогичное явление констатировано К. Г. Лазаревым (1957) на Аму-Дарье. Этот любопытный факт скорее всего можно объяснить смыванием и растворением накопившихся за год солей на площади бассейна первыми же массами весенних вод. Вероятность такого предположения подтверждается химическим

составом вод: в конце паводка содержание ионов хлора и натрия резко снижается. В дальнейшем минерализация падает, так как воды текут уже по промытым путям.

Реки Или, Сыр-Дарья, Аму-Дарья и другие, транзитом пересекающие зону пустынь, в течение всего года питают грунтовые воды пустынь. В зависимости от удаленности питающих рек грунтовые воды по химическому составу представляют различные стадии метаморфизации речных вод, происходящей в результате процессов испарения и взаимодействия с водоносными породами.

Тип вод названных рек, как и вообще подавляющего большинства рек, является вторым. Отсюда следует, что и грунтовые воды, формирующиеся путем инфильтрации речных вод, будут также относиться к типу II, причем этот тип сохраняется на любой стадии испарительного концентрирования. Только в результате обменных реакций тип II может превратиться в тип IIIа и в очень редких случаях в тип IIIб. В этом можно убедиться, проследив судьбу речных вод в бессточных озерах, где их минерализация резко увеличивается, достигая иногда стадии насыщения. Соляные озера с речным соленакоплением относятся, как правило, ко второму (сульфатному) типу (Е. В. Посохов, 1955).

Могут ли соляные озера участвовать в питании грунтовых вод и быть источниками их засоления? Занимая наинизшие части бессточных впадин, соляные озера обычно дренируют как поверхностные, так и подземные воды. Кроме того, дно соляных озер слагают илистые водонепроницаемые отложения. Подземные воды, залегающие на некоторой глубине под озером и обладающие иногда значительным напором, пробивают в отдельных пунктах слой донного ила и образуют на дне соляных озер восходящие источники, вокруг которых создается опресненная зона. Однако для самих озерных вод илистое дно служит вполне надежным водоупором, даже в таких исключительных случаях, когда зеркало грунтовых вод расположено ниже дна озера и под илами лежат песчаные отложения. Тем не менее миграция солей через илистое дно идет путем диффузии, чему способствуют силы гравитации, и если подозерные грунтовые воды малоподвижны, они постепенно засоляются, достигая стадии рассолов. При высоком стоянии уровня озера тяжелые соленые воды и рассолы могут фильтроваться в песчаные берега и засолять грунтовые воды.

Установлены значительные вековые колебания уровней таких крупных водных бассейнов, как Арал и Балхаш. При подъеме их уровней подвергаются затоплению обширные низменные территории, прилегающие к этим водоемам. За счет инфильтрации озерных вод на затопленных территориях формируются подземные воды того же состава, что и вода озер. Спад уровней со-

провождается отступанием береговой линии и осушением местности. Однако вытеснение озерных вод из водоносных горизонтов совершается в течение длительного времени, исчисляемого сотнями и тысячами лет, так как скорости движения грунтовых вод в подобных условиях ничтожны. Так, по данным М. А. Погребинского (1963), уклоны грунтовых вод в Южном Прибалхашье порядка 0,0002—0,0006. При невысоких фильтрационных свойствах водоносных пород (K=3—7 м/сутки) воды здесь практически застойны. Составленная М. А. Погребинским схематическая карта гидроизогипс грунтовых вод Южного Прибалхашья позволяет высказать предположение, что питание грунтовых вод идет не только со стороны окаймляющих пустыню горных возвышенностей, но и со стороны оз. Балхаш.

Коснемся влияния моря на фомирование состава подземных вод. Моря обычно являются областями разгрузки подземных и, в частности, артезианских вод. Выходы источников с пресной водой на дне морей обнаруживаются не только вблизи, а иногда вдали от береговой линии. Режим подземных вод в прибрежной полосе находится под воздействием моря. Как пишет В. Н. Щелкачев (1948), в прибрежных артезианских скважинах наблюдаются периодические колебания пьезометрических уровней воды, вызываемые океанскими приливами. Эти колебания несколько отстают от океанской волны прилива и величина их амплитуды не достигает высоты приливной волны. Подобные явления обусловлены большой скоростью передачи гидростатического давления и никак не фиксируются в химическом составе артезианских вод. Влияние моря на состав подземной воды скажется в случае, если в ходе эксплуатации скважины, расположенной вблизи моря, ее динамический уровень опустится ниже уровня моря, а депрессионная воронка пересечет береговую линию. Морская соленая вода устремится к скважине, будет примешиваться к пресной подземной воде и при дальнейшей эксплуатации может полностью оттеснить пресную воду от скважины.

В качестве прямого и ведущего фактора формирования подземных вод море выступает в периоды морских трансгрессий. Некоторые исследователи недооценивают роль этого фактора. Например, А. А. Карцев (1963) считает, что «морская инфильтрация в коренные породы с заменой имевшихся в них вод иного происхождения на морскую воду не имеет большого значения, так как при трансгрессии море перекрывает породы, уже заполненные водами, а для вытеснения последних морской водой обычно не создается достаточного перепада напоров» (стр. 64). Как показывают опыты М. Г. Валяшко (1963), вытеснение пресных вод солеными водами в пористой среде вполне возможно, если последние залегают выше первых. Подобное перемещение осуществляется струями более тяжелых вод вниз, а более легких

вод — кверху. Равновесие наступит тогда, когда жидкости распределяются по удельному весу: с большим — внизу, с меньшим — вверху.

Крупные трансгрессии, обусловленные опусканием земной коры, сопровождаются образованием мощных осадочных отложений, в которых захороняются морские воды. Так формируются подземные воды седиментационного генезиса. При мелких трансгрессиях отлагаются менее мощные осадки, которые также пропитываются морскими водами, и после отступания моря на покрывавшейся трансгрессией территории первый от поверхности водоносный горизонт будет представлен грунтовыми водами морского происхождения (Прикаспийская низменность).

3. КЛИМАТ

Климат является важнейшим косвенным фактором, создающим как бы общий фон, на котором развиваются процессы, непосредственно влияющие на химию природных вод (О. А. Алекин, 1953). Некоторые исследователи относят климат к прямым факторам. Такие климатические элементы, как атмосферные осадки, непосредственно воздействуют на состав вод. Климат прежде всего определяет метеорологические условия, от которых зависит режим поверхностных и грунтовых вод, а также вод более глубоко залегающих горизонтов. Большое количество выпадающих осадков при невысоких температурах воздуха и, следовательно, небольшом испарении создает большое увлажнение местности. Усиленный же сток способствует образованию малой минерализации воды из-за большого ее разбавления. Наоборот, малое количество осадков, сопровождаемое сильным испарением, определяет малую увлажненность местности, в результате чего наблюдается повышенная минерализация воды. В аридном климате на минерализацию поверхностных и грунтовых вод оказывает решающее влияние так называемое испарительное концентрирование.

К основным метеорологическим элементам, воздействующим на состав природных вод, относятся атмосферные осадки, температура и испарение.

Атмосферные осадки. Атмосферные осадки вызывают существенные изменения запасов, минерализации и состава подземных вод. Однако не все атмосферные осадки участвуют в пополнении запасов подземных вод. Наиболее эффективными в этом отношении являются максимальные осадки, часть которых, инфильтруясь в почву, достигают уровня грунтовых вод. В зависимости от годового хода осадков максимальное их количество может выпадать весной или летом (континентальный тип), или осенью (морской тип), или зимой (среднеазиатский тип), или весной и осенью (закавказско-туранский тип) и т. д. (А. А. Борисов, 1948). Таким образом, чтобы определить

роль атмосферных осадков в формировании подземных вод данного района, нужно исходить из химического состава максимальных или эффективных осадков, так как осадки, выпадающие в небольших количествах и к тому же при сильном испарении, обыкновенно не достигают поверхности грунтовых вод. В пустынях Средней Азии и Казахстана эффективными чаще всего являются осенне-весенние осадки и талые снеговые воды; летние же дожди целиком уходят на испарение.

Первая стадия в формировании состава поверхностных и подземных вод осуществляется в атмосфере. Химический состав атмосферных осадков зависит от ряда естественных и искусственных факторов: морских акваториев, пылевых бурь, действующих вулканов, промышленных предприятий и т. д. Расчеты В. П. Зверева (1963) показывают, что доля солей морского происхождения в атмосферных осадках невелика: даже в нескольких десятках метров от берега она не превышает одной трети. По мере удаления от берега она сначала резко, а затем постепенно уменьшается до 12% (Красная Поляна, вблизи Черноморского побережья Кавказа). Эти результаты отличаются от данных Г. А. Максимовича (1953), С. А. Дурова и Н. Е. Федоровой (1955), которые считали, что для территории СССР доля морских солей в атмосферных осадках в среднем равна 20—25%. По расчетам К. Б. Жаггара и М. И. Холодовой (1961) для района г. Воронежа доля морских солей в атмосферных осадках составляет 5%.

Минерализация и соответственно содержание отдельных ионов в атмосферных осадках варьирует в больших пределах. Однако атмосферные осадки, выпадающие в значительном удалении от моря, промышленных объектов, крупных населенных пунктов и от действующих вулканов, имеют более или менее постоянный состав, характерный для данного региона, который можно объяснить типом его географического ландшафта. Более минерализованы осадки в аридных областях и менее минерализованы в гумидных областях. Среднее содержание анионов в атмосферных осадках составляет: HCO_3' — 18,2 мг/л, SO_4'' — 9,17 мг/л, Cl' — 5,46 мг/л (О. А. Алекин, 1953).

По данным А. А. Колодяжной (1961), на территории СССР минерализация атмосферных осадков колеблется от 6,4 до 2096 мг/л. Концентрация водородных ионов в осадках изменяется от 2,4 до 6,8, т. е. они представляют кислую, либо слабокислую среду. Воздух, растворенный в дождевой воде, содержит CO_2 2,68, а кислорода 33,97%. Дождевая вода обладает большой окислительной способностью и в этом отношении занимает особое место среди других природных вод.

А. А. Колодяжная предварительно намечает следующую схему зонального распределения атмосферных осадков по химическому составу. Хлоридно-гидрокарбонатные магниево-

натриевые осадки выпадают на побережьях северных морей, на Сахалине, в Приморском крае и других районах. В районе Прикаспия часто выпадают осадки сульфатно-хлоридного натриевого состава. Пестротой состава отличаются осадки, выпадающие в промышленных районах. Иногда в них преобладают ионы хлора, в иных местах сильно увеличивается количество сульфатных ионов. Временами количественное соотношение химических компонентов в атмосферных осадках, выпадающих в районах промышленных центров, представляет полную аналогию (по своему типу) с осадками, выпадающими в районах действующих вулканов на Камчатке и Курильских островах.

Весьма ограниченным распространением пользуются осадки сульфатно-хлоридного натриевого состава. Они приурочены к району Аральского моря, где общая сумма годовых осадков в среднем составляет несколько более 100 мм, между тем как минерализация их превышает иногда 650 мг/л. Ветры, зарождающиеся в Арало-Каспийской впадине, которые проникают на обширные территории Карагандинской, Целиноградской и Павлодарской областей, обычно обогащают атмосферные осадки сульфатами и хлоридами натрия.

По данным А. Х. Гиренко (1959, 1964), исследовавшего дождевые осадки в ряде пунктов Европейской части СССР, наблюдается корреляция содержания главных ионов в атмосферных растворах с абсолютными значениями их общей минерализации. Эта корреляция особенно отчетливо выражена в анионной части. В наименее минерализованных осадках анионы обычно находятся в следующих эквивалентных отношениях: $HCO_3' > SO_4'' > Cl'$. По мере повышения общей минерализации наблюдается все большее увеличение содержания сульфатов и соответственно относительное уменьшение гидрокарбонатов. Содержание хлоридов при этом либо остается практически неизменным, либо несколько возрастает. Эквивалентные соотношения между анионами становятся такими: $SO_4'' > HCO_3' > Cl'$, а в более минерализованных осадках анионы обычно находятся в следующих соотношениях: $SO_4'' > Cl' > HCO_3'$.

В катионной части растворенных минеральных веществ корреляция между относительной концентрацией каждого катиона и общей минерализацией тех же растворов представляется менее отчетливо. В большинстве случаев катионы находятся в следующих эквивалентных соотношениях: $Ca^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$. Значительно реже встречаются отношения: $Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot}$. Другие отношения между катионами наблюдаются лишь в крайне редких единичных случаях.

Подобные же соотношения мы наблюдаем и в анионной части поверхностных и подземных вод. На высоких же стадиях минерализации, которых не достигают осадки, изученные А. Х. Гиренко, на первое место выступает Cl'. Что же касается

катионной части, то в пресных водах преобладают соотношения: $Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot}$. Соотношение $Ca^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$ встречается реже.

Рассматривая таблицу (каталог) химического состава атмосферных осадков морского побережья (Сочи—Адлер), помещенную в книге А. А. Колодяжной (1963), можно видеть, что, как правило, из анионов преобладает HCO_3' и значительно реже SO_4''. Ионы хлора в большинстве случаев находятся на третьем месте. 88% приведенных в таблице проб атмосферных осадков относятся ко второму типу, а 12% — к первому (содовому) типу. Третий тип, к которому относится морская вода, полностью отсутствует. Минерализация осадков только в двух случаях (из 90) достигает 100 мг/л; обычно она значительно ниже.

Какова роль атмосферных осадков в формировании химического состава поверхностных и подземных вод? Как указывает А. А. Колодяжная (1961), общее количество атмосферных осадков, ежегодно выпадающих на поверхность земли, составляет более 500 км³ воды, которое способно покрыть весь земной шар слоем воды толщиной 70 см. По расчетам названного автора (1963), в среднем за год с атмосферными осадками выпадает от 50 до 80 т солей на 1 км² (районы Европейской части СССР).

Для сравнения приведем следующие показательные цифры по данным Морриса Катца (1962). Среднее значение выпадения из атмосферы за год для 9 крупных городов США 240 т на 1 км², для крупных городов Великобритании — 360 т на 1 км². В районах крупных городов с большим потреблением топлива выпадения могут составлять от 200 до 1200 т на 1 км² в год.

Рассматриваемый фактор играет существенную роль в обогащении вод суши солями. Влияние атмосферных осадков сильнее сказывается на химии поверхностных вод. Оно особенно заметно на водах слабоминерализованных. В водах весьма пресных («ультрапресных») ионы хлора и другие иногда целиком заимствуются из атмосферы.

По данным П. Ф. Бочкарева (1958), К. К. Вотинцева (1954), К. К. Вотинцева и А. И. Мещеряковой (1961), количество солей, поступающих с атмосферными осадками, в бассейнах маломинерализованных рек и озер достигает 40—45% от минерализации поверхностных вод. В высокогорных озерах Тянь-Шаня, Тибета, Норвегии, Альп, Японии и других ионный состав вод примерно на 80% сформирован атмосферными растворами (П. В. Денисов, 1956, Potvliege, 1961). Накопление минеральных веществ в материковых льдах и ледниках также связано с влиянием атмосферных растворов (E. Gorham, 1958; Sugawara, 1961).

В статье О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1957) приведена таблица, где сопоставлен средний состав атмосферных осадков со средним составом речных вод различных районов СССР, из которой можно сделать вывод, что большая часть ионного состава речной воды по происхождению связана

с атмосферными осадками. Не отрицая существенного значения атмосферных осадков в процессе формирования поверхностных вод, авторы статьи все же считают такой вывод преждевременным, что они объясняют неточностью методики сбора атмосферных осадков, при которой в сосуды вместе с осадками попадают и эоловые взвеси. Поэтому получается преувеличенное представление о количестве выпадающих с осадками солей и об их роли в минерализации речных вод.

Минерализация атмосферных осадков, как правило, ниже минерализации грунтовых вод. Поэтому минимальные величины минерализации грунтовых вод выщелачивания (терминология Г. Н. Каменского) отмечаются во время максимального стояния их уровня, т. е. в период наибольшего их питания. Противоположная зависимость устанавливается между количеством выпадающих осадков и минерализацией грунтовых вод континентального засоления. В период интенсивного питания здесь происходит выщелачивание солей, скопившихся в зоне аэрации, и, как следствие этого, значительное повышение минерализации грунтовых вод (А. А. Коноплянцев, В. С. Ковалевский, С. М. Семенова, 1963).

В гумидной зоне низкие концентрации ионов хлора в грунтовых водах, связанных с труднорастворимыми породами (например, изверженными), целиком заимствуются из атмосферных осадков. Обычно эти концентрации выражаются однообразными цифрами порядка 1—3 мг/л, соответствующими как раз точности химического анализа, выполняемого путем титрования раствором $AgNO_3$. В действительности же содержание Cl' варьирует в широких пределах, не превосходящих цифру три.

А. А. Бродский (1963), исходя из вычисленных им средних содержаний макрокомпонентов в грунтовых и поверхностных водах разных климатических районов, пришел к заключению, что содержание хлора и натрия в грунтовых и поверхностных водах зоны избыточного увлажнения одинаково. В этом он усматривает доказательство, что обогащение вод ионами натрия и хлора в гумидной области происходит за счет атмосферных осадков. На самом деле, слабо и умеренно минерализованные воды области избыточного увлажнения чаще всего относятся ко второму, реже к первому и в исключительных случаях к третьему типам, т. е. эти воды характеризуются, за немногими исключениями, соотношением $Cl' < Na^{\cdot}$. В них часть ионов натрия ассоциируется с ионами HCO_3' и SO_4'', которая может заимствоваться из горных пород при их выветривании.

В статье С. А. Дурова, Д. М. Пхалаговой, Т. И. Дробашевой, Р. И. Фроловой (1959) дана интерпретация низких концентраций Cl' в водах. Поскольку среднее содержание хлора в реках бассейна р. Урух (приток Терека) равно 2,8 мг/л, а среднее содержание этого иона в атмосферных осадках СССР равно

5,8 мг/л, авторами сделан вывод о наличии естественного агента, уводящего ионы Cl' из раствора. Таким агентом, по их мнению, являются ионы серебра, образующиеся при окислении сульфидного серебра. Отсутствие Cl' в воде авторы предлагают использовать как поисковый критерий на серебросодержащие сульфидные руды.

С нашей точки зрения предлагаемое авторами объяснение нельзя применять к рекам Горной Осетии. Дело в том, что содержание Cl' в атмосферных осадках высокогорных районов намного ниже его среднего содержания в атмосферных осадках СССР, почему-то взятого авторами для сравнения. Скорее всего оно ниже 2,8 мг/л, в связи с чем отпадает надобность в агенте, уводящем ионы хлора из речной воды. Уместно здесь отметить, что реки с очень низкой концентрацией Cl' вообще не являются редкостью. Так, по П. Ф. Бочкареву (1959), воды многих рек Восточной Сибири (Алдан, Витим и др.) с минерализацией 100—200 мг/л содержат всего 1—3 мг/л Cl'. Указанная особенность гидрохимии некоторых рек скорее всего объясняется двумя причинами: литологией пород, слагающих бассейны этих рек, и очень низкой концентрацией Cl' в атмосферных осадках соответствующих территорий. По данным К. К. Вотинцева (1954), в атмосферных осадках Прибайкалья содержание Cl' составляет всего 0,2—0,7 мг/л. Мало также Cl' в воде из снега. Содержание Cl' в пробах снега в районе Валдая колебалось от 0,2 до 0,7 мг/л (О. А. Алекин, 1963).

Что же касается эффективности осаждения Cl' ионами серебра, то этот процесс мог бы привести к удалению ионов хлора, если бы их концентрация в воде была весьма низкой. Только на отдельных участках присутствием серебра может быть обусловлено заметное уменьшение Cl' в воде.

Для более полного осаждения данного иона в воде должен находиться избыток иона осадителя (Н. И. Блок, 1952), т. е. $rAg^{\cdot} > rCl'$. Такой случай в природных водах возможен как редкое исключение.

Некоторыми исследователями дана количественная оценка роли осадков в формировании химического состава подземных вод. По расчетам М. А. Штейна, А. Ш. Лейбошиц, Л. П. Мельниковой (1964) для подземных вод южной части о. Сахалина удельный вес солей, приносимых атмосферными осадками, составляет не более 13—15%. Атмосферные осадки приносят на указанную территорию «огромное количество солей, исчисляющееся в среднем порядка 17—20 т/км^2 в год. В том числе гидрокарбонатов 6—7 т, хлора 1—2 т, сульфатов 2—2,5 т, натрия 3—3,5 т и магния около 0,5 т» (стр. 117). Любопытно отметить, что величина 17—20 т/км^2 в 3—4 раза меньше аналогичной величины, вычисленной А. А. Колодяжной для некоторых районов Европейской части СССР.

По утверждению Л. П. Богдановой (1964), в условиях горных сооружений Забайкалья основная масса солей в подземных водах связана с атмосферными осадками. Результаты химического анализа 150—200 проб воды, отобранных из источников, выходящих из трещиноватых различных по составу гранитоидов, эффузивов, метаморфических пород, показали, что эти воды характеризуются сходным химическим составом и принадлежат так же, как и воды атмосферные, к гидрокарбонатным кальциево-магниевым или магниево-кальциевым водам. Только их минерализация выше минерализации питающих их дождевых вод. Вывод Л. Л. Богдановой о химическом однообразии вод, циркулирующих в разных породах, нуждается в уточнении. При низких стадиях минерализации влияние минерального субстрата все же сказывается на катионном составе вод (см. главу IV).

Влияние температуры и давления воздуха. С изменением температуры атмосферного воздуха связаны явления промерзания и оттаивания почв и пород в зоне годовых колебаний температуры, что сказывается на условиях питания грунтовых вод и, следовательно, на их минерализации и химическом составе. Температура воздуха является фактором режима подземных вод и их формирования и воздействует на подземные воды в многолетнем, сезонном разрезе и даже эпизодически. Всякие колебания температуры воды обусловливают изменение растворимости солей, присутствующих в природных растворах, о чем будет сказано в главе VI нашей работы. Здесь мы коснемся только влияния температуры воздуха на химию природных вод как метеорологического фактора, воздействующего прежде всего на поверхностные водоемы. Сезонные температурные колебания четко фиксируются в химическом составе самосадочных озер, этих, по выражению А. Е. Ферсмана, природных физико-химических диаграмм. При уменьшении температуры раствора от 40 до 7° С растворимость Na_2SO_4 падает примерно в 7 раз, а Na_2CO_3 — в 9 раз. Поэтому уже осенью начинается кристаллизация мирабилита в сульфатных озерах и соды — в содовых, что сопровождается коренной метаморфизацией химического состава озерных рассолов. Конечно, подобные явления могут происходить в соляных озерах с минерализацией, намного превосходящей соленость морской воды, поскольку растворы, содержащие такие хорошо растворимые соли, как NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $MgCl_2$ и другие, достигают стадии насыщения при концентрации в несколько десятков или сотен граммов в литре.

Влияние температуры воздуха может отражаться и на составе пресных поверхностных вод. В этом случае метаморфизация совершается в результате выпадения из воды карбонатов кальция вследствие разложения $Ca(HCO_3)_2$ с повышением температуры. Поэтому летом, в условиях жаркого климата, может происходить садка кальцита в мелководных хорошо прогревае-

мых водоемах. Однако этому процессу обычно противодействует биологическая активность микроорганизмов, сопровождаемая продуцированием CO_2 и усиливающаяся в теплой воде. При наличии в водоеме органического вещества чаще наблюдается не уменьшение, а увеличение в воде содержания гидрокарбонатных ионов. Присутствующий иногда в солоноватых и соляных водоемах в повышенных концентрациях сульфат кальция слабо реагирует на изменение температуры; его растворимость при высокой температуре даже уменьшается.

На грунтовые воды влияние температуры распространяется неглубоко — до пояса постоянных годовых температур. В области многолетней мерзлоты особое значение приобретает промерзание грунтового водоносного горизонта, с чем связано увеличение минерализации воды, оставшейся в жидкой фазе. После оттаивания деятельного слоя влага из твердой фазы вместе с верхними талыми водами поступает в сохранившиеся от промерзания грунтовые воды, вызывая резкое уменьшение их минерализации. По данным А. А. Коноплянцева, В. С. Ковалевского и С. М. Семеновой (1963), амплитуда колебания минерализации (по сухому остатку) в грунтовых водах района многолетней мерзлоты составляет 50—200 мг/л. Весной минерализация грунтовых вод здесь падает до 10—30 мг/л.

Интересно выяснить, как изменяется химический состав минерализованных вод в результате их промерзания. Имеются эмпирические данные по исследованию процессов вымораживания морской воды. Если при испарительном концентрировании морской воды в конечном счете образуется хлоридно-магниевый рассол, то вымораживание воды морского состава приводит к возникновению хлоридно-кальциевых рассолов. По исследованию Рингера (1928), при охлаждении морской воды ниже —1,8° С происходит интенсивное образование льда и концентрирование раствора, приводящее при —8,2° С к насыщению раствора сернокислым натрием, который начинает выделяться в твердую фазу в виде глауберовой соли ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Дальнейшее охлаждение вызывает при —23° С кристаллизацию хлористого натрия, по всей вероятности, в виде бигидрата ($NaCl \times \times 2H_2O$). Вблизи —36° С начинает выделяться $MgCl_2\ 12H_2O$ и около этой же температуры раствор насыщается хлористым калием, а при —55° С — хлористым кальцием, и ниже этой температуры затвердевает вся масса.

Систематические работы по вымораживанию морской воды, проводимые Институтом галургии (К. Э. Гиттерман, 1937; В. Ф. Королев, 1937), подтвердили данные Рингера о температурных точках выделения льда и глауберовой соли, а также отмечают образование хлористого кальция, что указывает на наличие реакции обмена

$$2NaCl + CaSO_4 \rightleftarrows CaCl_2 + Na_2SO_4,$$

сопровождающегося выделением из раствора в твердую фазу иона SO_4'' в виде глауберовой соли и накоплением в растворе хлористого кальция. В. Ф. Королев изучал эту реакцию при температуре ниже нуля и пришел к заключению, что: 1) равновесие $2NaCl+CaSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4+CaCl_2$ в водных растворах с понижением температуры сдвигается вправо (выпадает $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и в растворе образуется $CaCl_2$); 2) образование хлористого кальция зависит от концентрации хлористого натрия.

Таким образом, минерализованные воды типа IIIа (морская вода) под воздействием вымораживания могут метаморфизоваться в тип IIIб. Метаморфизация в данном случае осуществляется за счет кристаллизации глауберовой соли, и концентрация ионов кальция при этом беспрерывно растет. По-видимому, этот процесс при очень низких температурах может осуществляться в суровых и засушливых климатических условиях.

Южнее полосы с многолетнемерзлыми породами, в области избыточного и умеренного увлажнения, минерализация грунтовых вод под влиянием климатических факторов колеблется в довольно больших пределах. По данным А. А. Коноплянцева с соавторами (1963), в северных районах РСФСР амплитуда колебания минерализации грунтовых вод составляла в 1958 г. от 10 до 400 мг/л, а по северу Украины — от 20 до 900 мг/л.

В области недостаточного увлажнения амплитуда колебаний минерализации грунтовых вод увеличивается. По данным среднеазиатских гидрогеологических станций она составляет 100—6000 мг/л. С глубиной амплитуда сезонных колебаний минерализации грунтовых вод затухает. Скорость этого затухания зависит от разных причин, но главным образом от климатического фактора.

Изменения атмосферного давления влияют на режим подземных вод, создавая так называемые «кажущиеся» колебания их уровня. Ввиду незначительных размеров колебаний атмосферного давления эти явления каких-либо заметных изменений в химическом составе природных вод вызвать не могут (глава VII).

Испарение. Это один из мощных факторов формирования минерализации и химического состава поверхностных вод. Наиболее действенное значение этот фактор приобретает в тех районах, где величина отношения суммарного испарения к сумме атмосферных осадков оказывается наибольшей, т. е. в области пустынь, полупустынь и сухих степей. В засоляющихся под влиянием испарения поверхностных водоемах происходит выпадение солей (минералообразование) сначала менее, а потом более растворимых. В результате этого акта гидрокарбонатные воды метаморфизуются сначала в сульфатные, а затем в сульфатно-хлоридные и даже в хлоридные. О роли минералообразо-

вания как фактора метаморфизации состава природных вод подробно сказано в главе IV.

Процесс испарения грунтовых вод протекает более сложно. Различают два вида испарения: капиллярное и внутригрунтовое (внутрипородное). Первый вид испарения наблюдается при глубине залегания грунтовых вод, не превышающей мощности капиллярной каймы. Вода по капиллярам, поднимаясь кверху и испаряясь, обогащает почву солями. В результате образуются солончаки. При таком виде испарения уровень грунтовых вод падает, но минерализация их не увеличивается. Инфильтрующимися дождевыми осадками соли из почв могут быть частично вмыты обратно в водоносный горизонт и вызвать повышение минерализации грунтовых вод. При наличии водообмена в водоносном горизонте грунтовые воды на площадях развития солончаков часто сохраняют свой пресный характаер (Илийская впадина).

Внутригрунтовое испарение заключается в том, что молекулы воды, отрываясь с поверхности зеркала грунтовых вод, диффундируют в воздух. В пустынной зоне, по мнению В. Н. Кунина (1959), испарение может происходить при любой глубине залегания грунтовых вод. Однако эмпирические данные говорят о том, что с увеличением глубины интенсивность испарения чрезвычайно быстро убывает. Непосредственное испарение может практически влиять на формирование состава грунтовых вод лишь при глубине залегания менее 2—2,5 м (В. А. Приклонский, 1948). В засушливом климате основным потребителем грунтовых вод является фреатофитовая растительность. О роли данного биологического фактора будет сказано в главе VIII.

В засушливой зоне земного шара процесс испарения обусловливает постепенное концентрирование солей в грунтовых водах. Явление это хорошо прослежено на примере грунтовых вод, формирующихся в замкнутых межгорных впадинах. Характерными особенностями таких депрессий является постепенное уменьшение глубины залегания грунтовых вод от периферии к центральным частям депрессии и одновременное увеличение засоленности грунтовых вод в том же направлении. Питание грунтовых вод в подобных депрессиях осуществляется за счет поверхностного и подземного стока с окружающих депрессию возвышенностей, а расходование идет путем вертикальной отдачи в атмосферу в центральных частях депрессий. Влага расходуется как путем непосредственного испарения, так и посредством транспирационной деятельности растительного покрова.

По мере продвижения подземного потока от горных возвышенностей к центральной равнинной части впадины зеркало грунтовых вод постепенно приближается к дневной поверхности. Наряду с этим климатические условия становятся все более засушливыми. Стекающие с гор слабоминерализованные воды

в центре депрессии достигают самых высоких стадий минерализации. На определенном этапе увеличения минерализации грунтовые воды подвергаются глубокой метаморфизации, связанной со следующими процессами (В. А. Приклонский, 1948):

а) достижением некоторыми солями ($CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) предела своей растворимости и выпадением их в твердом виде, что приводит к обогащению раствора легкорастворимыми соединениями (NaCl, Na_2SO_4);

б) изменением соотношения между катионами воды и катионами поглощенного комплекса глинистых пород, в результате чего протекают реакции катионного обмена;

в) возникновением специфических реакций, характерных для концентрированных растворов (реакции Гайдингера, Мариньяка и другие). Перечисленные процессы рассматриваются в соответствующих разделах нашей работы.

Грунтовые воды, формирующиеся в засушливых и пустынных равнинах под влиянием интенсивного испарения и процессов взаимодействия с засоленными почвами, названы Г. Н. Каменским (1947) водами континентального засоления.

В области недостаточного увлажнения, особенно в районах с большой амплитудой годовых осадков, немаловажную роль играет ветер, как фактор формирования состава поверхностных вод. Значение этого фактора было нами прослежено на примере изучения соляных озер центральных районов Казахстана (1947, 1955). Развевающая деятельность ветра усиливается в сухие годы, когда озера, лишившись источников пополнения, сильно сокращают свои размеры или высыхают полностью. Интересные трансформации происходят в засушливые периоды в самосадочных озерах с маломощной коркой соли. В результате испарения рапы они превращаются в сухие озера, которые более характерны для зоны пустынь. Высохшая корка таких озер легко подвергается развевающему действию ветра. В конечном счете сухое озеро лишается солей и превращается в бесплодный сор. С наступлением влажных лет впадина усохшего озера заполняется водой и на месте прежнего соляного озера образуется пресное озеро. Такая судьба, в частности, постигла самосадочное озеро Улькункарой (Северный Казахстан), расположенное на дне огромной впадины.

Под воздействием ветра усыхающие озера теряют соли, так как обнажившееся из-под рассола илистое дно, пропитанное солями, подвергается развеванию. Чем сильнее усыхает озеро, тем больше солей оно теряет. Следовательно, в засушливые годы хотя концентрация рассола и увеличивается, но общее количество солей в озере уменьшается, а во влажные годы — наоборот. Благодаря чередованию засушливых периодов с влажными данное соляное озеро находится, так сказать, в стадии устойчивого соляного баланса, при котором унос солей в засушливые годы

компенсируется привносом их во влажные годы. Очевидно, нарушение равновесия может произойти только при резких изменениях климатических условий района. Отсюда становится также ясным, почему определение возраста того или иного озера по хлору часто приводит к неправдоподобным результатам.

Ветер выступает в засушливых условиях еще в качестве фактора дифференциации химического состава соляных озер. При полном усыхании поверхностной рапы самосадочного озера на его поверхности отлагается слой галита (новосадки) с большой примесью горьких солей ($MgCl_2$, $MgSO_4$ или Na_2SO_4). Эта верхняя корка как раз и подвергается развеванию. При наступлении влажных лет сохранившиеся в донных отложениях слои галита растворяются и получается почти чистое хлоридно-натриевое озеро. В центральном Казахстане встречаются самосадочные озера, у которых соляная масса (соль плюс рапа) состоит на 95—97% из NaCl. Озера эти питаются поверхностными и грунтовыми водами. В области их питания соленосных отложений нет (Е. В. Посохов, 1955).

Ветер может косвенно воздействовать на состав грунтовых вод. Сульфатная солончаковая корка солей значительно легче поддается разрушению, чем хлоридная (галитовая). Сульфат натрия (мирабилит) быстро обезвоживается и превращается в рыхлую пухлую массу (пухляк), которая уносится ветром на большое расстояние. Поэтому хлориды натрия остаются на месте и могут вновь вмываться в грунтовые воды, а сульфаты обогащают поверхностные и грунтовые воды прилегающих областей. В результате в аридных областях хлоридные умеренно минерализованные воды встречаются в типичных пустынях на небольшой глубине, а сульфатные воды располагаются по окраинам пустынь и в прилегающих к ним районах.

4. ВЫВЕТРИВАНИЕ

По характеру преобладающего процесса обычно принято различать три основных типа выветривания: физическое, химическое и биологическое. В формировании вод главное значение имеют два последних типа. Химическим выветриванием называют химическое изменение минералов горных пород и образование из них новых соединений, чаще всего более простых. Основным фактором химического выветривания является атмосферная вода, действие которой усиливается растворенной в ней углекислотой. Значительную роль в процессах химического выветривания играет также кислород воздуха.

Химическое выветривание горных пород складывается из следующих более простых процессов: растворения, гидролиза, гидратации, окисления. Все перечисленные процессы являются экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла.

Процессы растворения играют большую роль при выветривании некоторых осадочных пород, например, известняков, доломитов и гипсоносных пород.

Значительно сложнее вопрос о растворимости магматических пород вследствие практической невозможности отделить при действии на них воды процессы простого растворения от гидролитических процессов. В результате выветривания магматических пород получаются продукты трех типов: 1) остаточные образования, 2) переотложенные осадки и 3) растворимые соли (А. Е. Ферсман, 1933—1938). Последние как раз и формируют ионный состав вод современной коры выветривания изверженных пород.

Основной формой химического выветривания минералов магматических пород является гидролиз, состоящий в замещении в кристаллической решетке алюмосиликатов ионов щелочных и щелочноземельных металлов водородными ионами воды вследствие ее частичной диссоциации. Присутствие в воде CO_2 повышает концентрацию водородного иона и усиливает гидролитическое разложение. При замещении происходит образование алюмокремневых кислот и освобождение гидроокисей щелочных или щелочноземельных металлов.

Например, гидролиз натриевого полевого шпата изображают так:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + pH_2O = 2NaOH + \\ + Al_2O_3 \cdot mH_2O \cdot 6SiO_2 \cdot nH_2O .$$

Получившийся NaOH сразу же соединяется с углекислотой, давая соду. В результате этого явления в щелочных гранитах возникают воды первого типа. Если выветриванию подвергаются кальциевые полевые шпаты, то участвующие при этом воды обогащаются гидрокарбонатами кальция. Выветривание оливина, авгитов и роговых обманок идет в направлении серпентинизации, т. е. образования серпентина, а затем SiO_2 и карбонатов

$$\underset{\text{(оливин)}}{(Mg, Fe)_2SiO_4} \rightarrow \underset{\text{(серпентин)}}{Mg_3H_4Si_2O_9} \rightarrow MgCO_3 + \\ + SiO_2 \cdot nH_2O \text{ (или } Fe_2O_3 \cdot nH_2O),$$

В этом случае образуются воды с высоким содержанием или преобладанием ионов магния в катионной части. Под воздействием CO_2 карбонат магния переходит в хорошо растворимое соединение $Mg(HCO_3)_2$.

С деятельностью воды связана также гидратация, т. е. химическое присоединение частиц воды к частицам минерала, например:

$$\underset{\text{(гематит)}}{2Fe_2O_3} + 3H_2O = \underset{\text{(лимонит)}}{2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O} .$$

Окислительные процессы, связанные с действием атмосферного кислорода, широко распространены при выветривании минералов, содержащих закисное железо, например пирита. Этот процесс протекает по следующим уравнениям:

1) PbS (галенит) $+ 2O_2 \rightarrow PbSO_4$,

2) $CuFeS_2$ (халькопирит) $+ 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + EeSO_4$,

3) $2FeS_2$ (пирит) $+ 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$,

4) $4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

В ходе процессов окисления резко снижается pH среды (с 6,9 до 2,9).

Процессы растворения, гидратации, окисления при выветривании всегда сопровождаются противоположными процессами — выпадения осадков, дегидратации, восстановления. При образовании осадков особенно значительную роль играет углекислота, дающая с основаниями раствора карбонаты, например: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$ (процесс карбонатизации). Выпадение карбонатов может произойти также вследствие уменьшения содержания углекислоты в растворе, например, при повышении температуры, при биологическом поглощении ее растениями, в результате чего гидрокарбонат кальция перейдет в карбонат: $Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O + CO_2$. Всякое же увеличение содержания CO_2 в растворе вызывает повышение растворимости карбонатов, т. е. *декарбонатизацию породы.*

Биологическим выветриванием называют процесс механического разрушения и химического изменения минералов горных пород под воздействием поселившихся на них организмов, продуктов их жизнедеятельности и продуктов разложения органических остатков. Биологическое выветривание является основной формой выветривания при почвообразовании. Абиотическое, термическое и химическое выветривание не может создать почвы (Д. Г. Виленский, 1950).

По мнению Б. Б. Полынова (1953), стерильное выветривание представляется совершенно не реальным. Первые стадии выветривания магматических пород протекают при непосредственном участии литофильной растительности. Микроорганизмы, являющиеся первыми поселенцами на горных породах, подготовляют субстрат для заселения лишайниками и мхами, а последние готовят почву для заселения высшими растениями. Первоначальное появление карбоната кальция в продуктах выветривания магматических пород всецело обязано деятельности организмов. Состав речных вод, протекающих по гранитам, резко отличается от состава продуктов искусственного выщелачивания гранита: в речных водах значительно меньше ионов калия и больше кремнекислоты. Это значит, что состав природных вод обусловливается не простыми абиотическими реакциями гидролиза и

растворения, а более сложным, хотя и более быстро протекающим процессом извлечения элементов из минералов организмами и растворением в воде зольной части организмов при их минерализации.

Различают два вида химического выветривания: углекислотное и сернокислотное. Наиболее характерным процессом для формирования состава природных вод является углекислотное выветривание с его главным агентом углекислотой. Интенсивность этого вида выветривания определяется концентрацией CO_2 в водах, однако не вся углекислота способна взаимодействовать с породой, а только часть ее, называемая агрессивной углекислотой.

Сущность углекислотного выветривания заключается в протекании реакций:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Ca^{\cdot\cdot} + 2HCO_3',$$

$$RSiO_3 + CO_2 + nH_2O = RCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O.$$

Если углекислотному выветриванию подвергается кальциевый силикат, то, как явствует из второй реакции, образуется слабо растворимый $CaCO_3$, однако под воздействием продолжающегося процесса углекислотного выветривания образуется более растворимое соединение кальция в соответствии с первой реакцией.

Основным агентом сернокислотного выветривания является серная кислота, образующаяся при окислении сульфидов (например FeS_2). Сернокислотное выветривание осуществляется по схеме

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O,$$

$$RSiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow RSO_4 + SiO_2 + H_2O.$$

В горных породах сульфиды имеют спорадическое распространение и поэтому сернокислотное выветривание интенсивно проявляется местами, в соответствующих условиях.

Характер выветривания минералов зависит от условий среды, в которой оно протекает, в частности от реакции (величины pH), солевого состава и минерализации водных растворов, связанных с интенсивностью биохимических процессов. В ходе выветривания наблюдается ступенчатость, которая определяется как структурными, кристаллофизическими и кристаллохимическими особенностями минерала, так и климатическими условиями выветривания. Среди климатических факторов главное значение имеет температура воздуха и количество атмосферных осадков. Чем больше в году дней с высокими температурами и чем она выше, тем интенсивнее идут процессы окисления. Полагают, что в районах со среднегодовой температурой воздуха ниже нуля окисление сульфидов протекает очень слабо (А. А. Бродский, 1963). Однако, по мнению Ю. Ю. Бугельского

(1962), окисление сульфидов и превращение их в хорошо растворимые сульфаты сопровождается выделением тепла и поэтому может свободно идти в областях с низкими температурами.

Ионный состав вод, формирующихся в современной коре выветривания изверженных пород, следует рассматривать как гидрогенный продукт процессов выветривания. Участвующие при этом различные факторы в той или иной мере оказывают влияние на химию воды. Можно назвать три главных источника поступления ионов: материальный субстрат, биохимические процессы и атмосферные осадки. Роль материального субстрата ясно вырисовывается из приведенных выше реакций гидролиза полевых шпатов и выветривания оливина. Более подробно влияние вещественного состава среды на химию природных вод освещено в главе IV.

Минерализация же вод в коре выветривания изверженных пород определяется интенсивностью процессов выветривания, т. е. климатическими условиями. Активность биохимических процессов и состав атмосферных осадков также зависят от климата. Самые распространенные в водах коры выветривания гидрокарбонатные ионы имеют в основном биохимическое происхождение. Микроорганизмы, участвующие в процессах выветривания, поглощают кислород и выделяют углекислоту. В связи с этим концентрация HCO_3' колеблется в грунтовых водах в больших пределах. А. А. Коноплянцев (1960) методом сопоставления наглядно показал зависимость содержания HCO_3' в карстовых водах от климатических условий.

Если в материальном субстрате коры выветривания имеются карбонатные породы, например, в карстующихся массивах, то часть ионов HCO_3' поступает в воду путем растворения карбонатов. Растворимость карбонатов находится в прямой зависимости от присутствия CO_2, а источником больших концентраций CO_2 чаще всего являются биохимические процессы. Следовательно, и в этом случае часть гидрокарбонатных ионов образуется биохимическим путем. Исходя из реакции $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$, можно сказать, что половина ионов HCO_3' берется из субстрата и половина — из подземного воздуха.

Специальный интерес представляют те изменения в химии вод, которые происходят под влиянием изменения состава самой водовмещающей породы в ходе ее химического выветривания. Последнее, слабо проявляясь на первых стадиях, постепенно увеличивается по мере раздробления и измельчения породы при физическом выветривании. В первых стадиях выветриванию подвергаются менее стойкие минералы, при этом в воду поступают какие-то определенные ионы. В последующих стадиях этим процессом будут затронуты и более стойкие минералы, и состав ионов, обогащающих воду, будет уже иным. Отсюда следует, что тип вод определяется не только составом водоносной

породы, но и в значительной мере зависит от характера и стадии ее выветривания.

По Б. Б. Полынову (1934), на всем земном шаре протекают качественно одинаковые процессы выветривания, но их скорость и интенсивность зависят от гидротермических условий, а состав продуктов выветривания — от первоначальной породы, стадии и длительности выветривания и от рельефа местности. Первые стадии выветривания характеризуются быстрым разрушением кальциевых силикатов по сравнению с более устойчивыми формами некоторых натриевых и калиевых и особенно устойчивыми магнезиальными силикатами. Интенсивность выноса разных элементов из сферы выветривания неодинакова: кальций выносится быстрее натрия, натрий — быстрее калия, калий — быстрее магния.

Хирокава и Суяма (1957) приводят таблицу результатов химического анализа андезита и базальта и продуктов трех их последовательных стадий выветривания, наглядно иллюстрирующую порядок выноса элементов. В андезите количество CaO уменьшилось с 7,09 до 1,47% (третья стадия), Na_2O — с 2,62 до 1,04%, MgO — с 3,94 до 2,58%. В базальте содержание CaO убавилось с 7,36 до 0,29%, Na_2O — с 2,14 до 0,10%, MgO — с 4,65 до 0,40%. Из этих цифр следует, что $Ca^{\cdot\cdot}$ выносится быстрее $Na^{\cdot}$, а $Na^{\cdot}$ — быстрее $Mg^{\cdot\cdot}$, для базальта указанная последовательность выражена слабее.

Б. П. Кротов (1953) пришел к заключению, что причиной различной миграционной способности элементов, несомненно, являются физико-химические условия среды выветривания. Миграционная способность должна отражаться на составе как элювия, так и почвенных и грунтовых вод.

Учитывая сказанное выше, можно предположить, что в начальной стадии выветривания, скажем, нормальных гранитов в обычной щелочной среде должны формироваться кальциевые воды, которые в дальнейшем по мере разрушения породы будут постепенно обогащаться натрием. Тем не менее, присутствие в породе большого количества натриевых (альбит) или магниевых (оливин) силикатов безусловно скажется на химическом облике воды и в первой стадии выветривания. В воде будут обнаруживаться повышенные концентрации $Na^{\cdot}$ или $Mg^{\cdot\cdot}$. Таким образом, правильная интерпретация результатов химического анализа вод, связанных с изверженными породами, вполне реальна, хотя она и осложняется указанными обстоятельствами. На последних стадиях выветривания магматических пород приобретают большое значение реакции катионного обмена ввиду обогащения продуктов выветривания глинистым материалом. Под влиянием этих процессов катионный состав воды радикально меняется.

5. ПОЧВЫ

Почвы, как известно, обогащают воду ионами, газами, органическим веществом. Влияние почвенного покрова на формирование вод двоякого рода: с одной стороны, почвы могут увеличивать минерализацию фильтрующихся через них атмосферных осадков, а с другой — метаморфизовать уже сложившийся химический состав грунтовых вод, вступающих с почвами во взаимодействие. Количественная сторона этих процессов определяется типом почв. Если вода просачивается через бедные солями торфянисто-тундровые или болотные почвы, то она обогащается органическим веществом и лишь в очень малой мере ионами. Примерно то же самое наблюдается в подзолистых и супесчаных почвах. Значительно больше солей отдают в воду черноземные и каштановые почвы. И особенно сильно воздействуют на минерализацию фильтрующихся вод солончаковые почвы.

Вследствие способности почв поглощать различные вещества надо полагать, что минерализованные воды, фильтруясь через некоторые типы почв, будут терять часть своих солей. Как пишет Н. И. Горбунов (1957, стр. 41), «при пропускании воды через почву или известковый камень часть солей задерживалась, а вода становилась более пресной и менее вредной для здоровья».

В ходе просачивания воды через почву вследствие окисления кислородом органического вещества изменяется также состав растворенных газов. Содержание кислорода при этом уменьшается, а количество CO_2 соответственно увеличивается. Выделяющаяся двуокись углерода служит источником образования гидрокарбонатных ионов:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^{\cdot} + HCO_3'.$$

Влиянию грунтовых вод на засоление почв уделено много внимания в гидрогеологии и почвоведении. Вопрос же об изменении состава грунтовых вод под воздействием почвообразовательных процессов пока остается мало освещенным. При взаимодействии грунтовых вод с почвами, кроме выщелачивания солей, происходит метаморфизация состава вод под влиянием ионного обмена, процессов минералообразования или замещения уже имеющихся в почвах минералов другими (метасоматоз). Интенсивность метаморфизации зависит от типа почвы, от содержания в ней коллоидов, обладающих способностью адсорбировать ионы, а также обменивать поглощенные ионы на ионы водных растворов. Коллоидный состав образуется преимущественно из SiO_2, Al_2O_3 и других отрицательно заряженных частиц, поэтому они поглощают главным образом положительно заряженные ионы (катионы). Кроме адсорбции катионов, в некоторых

случаях может происходить и адсорбция почвой анионов (например, латеритными почвами) и, следовательно, реакции анионного обмена между почвой и водой. Данный процесс изучен слабо.

Общее количество катионов, адсорбированное 100 г почвы, получило название емкости поглощения или емкости обмена почвы. Емкость поглощения выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Адсорбированные катионы часто называют поглощенными, или обменными, катионами, а совокупность почвенных коллоидов, участвующих в поглощении катионов, — почвенным поглощающим комплексом. В зависимости от количества и свойств коллоидов, составляющих почвенный поглощающий комплекс, различные почвы довольно сильно отличаются друг от друга по величине емкости поглощения. Так, подзолистые горизонты (слои) почв северной лесной зоны обычно имеют емкость обмена от 6 до 8 мг-экв. на 100 г почвы, черноземные почвы — от 40 до 60 мг-экв., торф — от 60 до 100 мг-экв. и даже более (И. П. Сердобольский, 1953).

Поглощенный комплекс почв по своему характеру разнообразен. Почвы средних широт, например черноземы, имеют в составе своего поглощенного комплекса обычно на первом месте кальций, на втором магний. В меньших количествах могут присутствовать другие катионы. Почвы северных широт сильно выщелочены и в поглощенный комплекс их наряду с другими катионами входят ионы водорода. Если почва подвергается выщелачиванию дождевыми водами, то из ее поглощенного комплекса сначала выносятся ионы щелочноземельных металлов, затем ионы натрия и в конечном счете формируется кислая почва, содержащая поглощенный водород. При засолении почв в зависимости от состава накопляющихся солей происходят соответствующие преобразования в поглощенном комплексе, который постепенно обогащается ионами натрия.

В зависимости от величины pH почвенного раствора почвы делят по их кислотности на группы. К кислым почвам относят подзолы, имеющие обычно pH в пределах от 4,5 до 6,0; к нейтральным почвам — черноземы, pH которых колеблется от 6,5 до 7,2; к щелочным почвам — карбонатные сероземы, у которых величина pH обычно превышает 7,5.

Сам по себе поглощенный комплекс почв и вообще горных глинистых пород формируется, с одной стороны, в результате процессов выветривания, при которых катионы из необменного состояния переходят в обменное, и, с другой, — в результате взаимодействия почв с грунтовыми водами и атмосферными осадками. Из пресных гидрокарбонатных кальциевых вод поглощаются почвой в основном ионы кальция, из соленых хлоридных натриевых вод — ионы натрия. Поэтому по характеру поглощенного комплекса почв можно судить о составе вод, с ко-

торыми она взаимодействовала. Почвы в свою очередь изменяют катионный состав просачивающихся через них вод.

По Б. Б. Полынову (1932), накопление гипса в почве может происходить путем обменной реакции между поднимающимися по капиллярам сульфатами натрия и поглощающим комплексом, насыщенным кальцием и магнием, согласно следующему уравнению:

$$Na_2SO_4 \text{ (вода)} + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (почва)} + 2O_2O \longrightarrow 2Na^{\cdot} \text{ (почва)} + CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

В результате этой реакции в высокодисперсной части почвы появится обменный натрий и из раствора выпадет труднорастворимый гипс.

При фильтрации через почвы сульфатных кальциевых вод может идти вытеснение натрия и магния из коллоидного комплекса по следующим схемам:

$$CaSO_4 + 2Na^{\cdot} \text{ (почва)} \longrightarrow Na_2SO_4 + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (почва)};$$
$$CaSO_4 + Mg^{\cdot\cdot} \text{ (почва)} \longrightarrow MgSO_4 + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (почва)}.$$

Параллельно с преобразованием поглощенного комплекса идет обогащение вод ионами натрия и магния и метаморфизация сульфатных кальциевых вод в сульфатные натриевые или магниевые. В конечную стадию выщелачивания почв за счет вытеснения из коллоидного комплекса ионами водорода ионов натрия может сформироваться первый (содовый) тип вод. О роли реакций катионного обмена в формировании химического состава вод подробно будет сказано в главе VI.

А. А. Колодяжная (1963) исследовала взаимодействие атмосферных осадков с некоторыми типами почв. Если подзолистая почва промывается различными по составу атмосферными осадками, то при воздействии дождей с низкими показателями pH происходит интенсивный вынос из почвы катионов. Опытами А. А. Колодяжной установлено также, что атмосферная вода со щелочной реакцией, взаимодействуя с кислыми почвами, претерпевает значительно большую метаморфизацаию, чем вода с кислой реакцией, например, в результате взаимодействия атмосферной воды состава

$$M_{0,185}\frac{HCO_373Cl20SO_47}{Ca72Mg26Na2}; \quad pH = 7,2$$

с кислыми делювиальными суглинками получилась вода (водная вытяжка), имеющая такой состав:

$$M_{0,754}\frac{SO_494Cl5HCO_31}{Ca68Mg24Na8}; \quad pH = 5,5.$$

Происхождение кислой среды обусловлено, по автору, образованием CO_2 в результате разложения карбонатов и выделения

при этом из почв обменного водорода. При взаимодействии кислых суглинков с кислыми же водами минерализация и pH воды изменяется незначительно. Кислая реакция самих суглинков может быть вызвана либо примесью значительного количества органического вещества, либо присутствием в суглинках каолинита, в кристаллической решетке которого имеется обменный водород.

Инфильтрации через почвы вод, содержащих ионы магния, может сопутствовать необратимая реакция поглощения $Mg^{"}$ коллоидной частью почвы с образованием вторичных силикатов или алюмосиликатов магния. Иногда наблюдается и обратный процесс — вымывание магния из почвы. Исследования Н. И. Горбунова (1948) показали, что поглощенный водород оказывает влияние на подвижность магния. Если почва содержит, кроме обменного магния, и водород, то магний значительно больше десорбировался из чернозема при обработке почвы хлористым аммонием. Согласно лабораторным опытам К. П. Магницкого и В. К. Малкова (1949), повышение кислотности почвы ведет к усилению вымывания магния. Чем кислее реакция почвы, тем больше магния переходит в водную вытяжку. В природных условиях вымывающийся из почв магний поступает в грунтовые воды. Известно, что систематическое применение азотных удобрений, подкисляющих почву, приводит к уменьшению содержания подвижного магния в пахотном слое подзолистых почв. Иногда соли магния скопляются в подпочвенных горизонтах.

В районах с местным водным питанием почвенный покров является одним из ведущих факторов формирования грунтовых вод. Для пополнения запасов грунтовых вод имеет существенное значение проницаемость почв, а для их химического состава — наличие воднорастворимых солей в почве. По отношению к поверхностным водам роль почвенного покрова становится еще более важной. По выражению В. И. Вернадского (1933—1936), почвенные растворы «определяют характер всех поверхностных вод биосферы» и, в частности, «основную составляющую часть солевого состава речных вод».

При неглубоком залегании грунтовые воды являются источником засоления почв. В условиях «гидроморфного» (В. А. Ковда, 1960) почвообразовательного процесса (в естественной обстановке или при орошении) капиллярновосходящие воды от зеркала грунтовых вод вызывают засоление верхних горизонтов почвы. Это явление наблюдается при глубине залегания грунтовых вод выше критической, т. е. когда капиллярные растворы, восходящие от зеркала грунтовых вод, достигают поверхности почвы, вызывают соленакопление в почве. Чем выше минерализация, тем быстрее и тем с большей глубины грунтовые воды могут вызывать засоление почв. По В. А. Ковда (1960), в среднем можно принять, что при минерализации грунтовых вод 10—

15 г/л в условиях средней зоны Азии, Африки, Европы критическая глубина выражается величиной около 2—2,5 м. При минерализации 1—2 г/л грунтовые воды в условиях дренажа и орошения могут залегать на глубине 1—1,5 м, не вызывая засоления почв.

При высокой стадии засоления на поверхности почв образуется корка солей, которая, будучи генетически связана с грунтовыми водами, отражает их состав. Так, содовые солончаки Илийской долины и гипсовые солончаки Северного Прибалхашья образовались в результате испарения грунтовых вод соответствующего состава (Е. В. Посохов, 1955).

В зависимости от водопроницаемости и промываемости почвы и зоны аэрации аккумулирующиеся в них соли могут частично или полностью возвращаться в грунтовые воды. При слабой водопроницаемости почв и зоны аэрации соли почти целиком остаются на месте; миграция солей в данном случае может осуществляться путем диффузии (глава VI). В случае хорошей водопроницаемости, но малого количества инфильтрационных вод в грунтовый водоносный горизонт проникают только хорошо растворимые хлоридные и сульфатные соли и за счет их повышается минерализация грунтовых вод. Сульфаты кальция и карбонаты щелочноземельных металлов остаются в почве и зоне аэрации.

Таким образом, в процессе взаимодействия грунтовых вод с почвами идет перераспределение солей, направление которого регулируется гидрогеологическими условиями, водным режимом и другими обстоятельствами. Своеобразные гидрогеологические условия установлены в аллювиальных межгорных равнинах, сложенных пылеватыми тонкозернистыми песками с очень низкой водопроницаемостью (коэффициент фильтрации порядка 3—7 м/сутки). При уклонах зеркала грунтовых вод 0,001—0,0002 здесь фактически создается застойный водный режим. Вследствие этого для аллювиальных равнин характерен вертикальный водообмен, т. е. расход (разгрузка) грунтовых вод идет в основном путем транспирации и испарения. На целинных участках аллювиальных равнин наблюдается систематический вынос солей из грунтовых вод в почву, что ведет к снижению их минерализации. На орошаемых же землях мы видим иную картину. Поднятие грунтовых вод при промывках и поливе сопровождается повышением их минерализации путем растворения солей зоны аэрации и усиления испарения. Эти процессы взаимосвязаны, скорость испарения грунтовых вод возрастает с повышением их уровня, а скорость засоления почв тем больше, чем выше концентрация солей в воде (Н. В. Роговская, 1960).

* *
*

Современные физико-географические условия оказывают влияние на формирование верхних горизонтов подземных вод и главным образом грунтовых. Мощность толщи горных пород, в пределах которой сказывается это влияние, для разных областей неодинакова. Она определяется не только характером физико-географических факторов, но и геологическим строением, гидрогеологическими условиями местности и другими обстоятельствами. В пределах одной и той же климатической зоны затухающая с глубиной амплитуда колебания минерализации подземных вод будет различная. Она зависит преимущественно от литологического состава водоносных пород.

В. С. Ковалевский (1960) по характеру режима подземных вод выделяет три вертикально расположенные зоны: 1) зона сезонного режима, характеризующаяся интенсивными колебаниями уровня, температуры и химического состава подземных вод, распространена в верхних частях грунтовых и межпластовых водоносных горизонтов. Мощность ее 15—25 м для рыхлых и 40—50 м для трещиноватых пород (средняя полоса Европейской части СССР); 2) зона многолетнего режима, отличающаяся незначительными колебаниями уровня, температуры и химического состава подземных вод, охватывает полосу, где колебания проявляются лишь в многолетнем разрезе. Мощность этой зоны выявляется по многолетним колебаниям нижней границы предыдущей зоны; 3) зона векового режима, характеризующаяся отсутствием колебаний уровня, температуры и химического состава подземных вод в пределах сезонов года и в многолетнем разрезе. Мощность ее на платформах достигает нескольких сотен метров, в горных районах и на кристаллических щитах эта зона может отсутствовать. Наличие на глубинах до нескольких сот метров подземных льдов подтверждает существование вековых колебаний температур.

Если воздействие современных климатических условий распространяется сравнительно неглубоко, то на больших глубинах встречаются минерализованные воды (рассолы), высокую минерализацию которых легче всего объяснить физико-географическими условиями минувших геологических эпох. Палеогеографией сравнительно хорошо освещены физико-географические условия прежних геологических периодов. Данные этой науки показывают, что на протяжении жизни Земли климатические условия подвергались неоднократным и значительным изменениям. Изменения климата происходили в результате многих причин: смещения оси вращения и перемещения полюсов Земли, изменения солнечной активности в прошлое геологическое время, прозрачности атмосферы, содержания в атмосфере углекислоты и др. Одной из серьезных причин считают также тектонические процессы, изменяющие облик (рельеф) земной поверхности.

Основываясь на достижениях палеогеографии и палеотектоники и данных о химическом составе природных вод, в настоящее время разрабатывается новая отрасль гидрогеологии — палеогидрогеология.

Описанные выше физико-географические факторы взаимно связаны и воздействуют друг на друга. Любая часть земной поверхности характеризуется закономерной группировкой рельефа, климата, вод, почвенного и растительного покрова и т. д. Комплекс этих факторов обусловливает тип географического ландшафта (А. И. Перельман, 1961). В соответствии с зональными изменениями типов ландшафтов в направлении в общем с севера на юг изменяются и типы грунтовых вод, т. е. наблюдается гидрохимическая зональность вод, которая названа географической (горизонтальной) в отличие от геологической (вертикальной) гидрохимической зональности подземных вод.

И. В. Гармонов (1948) выделяет следующие гидрохимические зоны грунтовых вод на территории Европейской части СССР (с севера на юг): 1) зону гидрокарбонатно-кремнеземных вод; 2) зону гидрокарбонатных кальциевых вод; 3) зону преобладания сульфатных и хлоридных вод; 4) подзону вод континентального засоления и 5) зону гидрокарбонатных кальциевых вод горных областей Крыма и Кавказа.

Азональные грунтовые воды не подчиняются закону зональности. Их химический состав обусловлен либо литологическими особенностями водоносных пород, либо геоморфологическими условиями местонахождения грунтовых вод.

К азональным грунтовым водам относят трещинные воды карстовых областей и массивов изверженных горных пород, а также воды алювиальных отложений. Однако, как показали исследования А. А. Коноплянцева (1960), влияние климатического фактора распространяется и на указанные типы подземных вод. По мнению упомянутого автора, литологический состав и расчлененность рельефа являются факторами более локальными, придающими процессу формирования грунтовых вод дополнительные черты, причем очень существенные, но не изменяющие общего значения климатического фактора. Для примера сопоставляется химический состав вод Балтийского и Украинского кристаллических массивов, расположенных в различных географических зонах. Для грунтовых вод Балтийского кристаллического массива, как и других вод Севера, характерна малая минерализация (чаще 20—50 мг/л и не превышает 100 мг/л). Эти воды преимущественно гидрокарбонатные натриевые. Минимальная же минерализация грунтовых вод Украинского кристаллического массива равна 500 мг/л. Следовательно, грунтовые воды кристаллических пород в общем являются зональными водами, хотя и имеют некоторые

отличительные черты формирования, свойственные только этим породам. Они как в количественном, так и в качественном отношении формируются в соответствии с условиями той зоны, к которой они приурочены.

Аналогичные выводы получены А. А. Коноплянцевым при сравнении вод карстовых областей. Качество их также обусловлено зональностью и, в частности, зависит от климата, почв и растительности. Точно так же воды аллювиальных отложений, кроме узкой полосы вдоль транзитных рек, являются зональными.

В связи с хозяйственной деятельностью человека появилась новая группа азональных грунтовых вод, возникшая в районах искусственного орошения и сброса промышленных и других вод в подземные горизонты. К азональным относятся также воды, связанные с рудными месторождениями и ореолами рассеяния.

Миграция ионов в почвах и коре выветривания в сезонных и многолетних циклах функционально связана с гидрогеологическим, гидрологическим и климатическим режимом территории. Для отыскания общих закономерностей формирования химического состава природных вод, находящихся под непосредственным воздействием упомянутых факторов, необходимо установить характер изменения и взаимодействия этих факторов в пространстве и времени.

Например, В. А. Ковда (1946—1947) предложил в пределах советской Средней Азии и Закавказья различать сезонные циклы зимне-весеннего промывания и летне-осенней реставрации засоленности. Многолетний солевой режим, по автору, может быть трех типов: если от одного сезонного цикла к другому запасы солей в почвах растут, то это будет многолетний режим засоления, если уменьшаются — рассоления, и, наконец, в третьем, промежуточном случае засоление остается стабильным. Так как солевой режим почв определяется поведением взаимодействующих с ними грунтовых вод, аналогичные процессы будут наблюдаться и в гидрохимическом режиме самих вод. Увеличение или уменьшение минерализации грунтовых вод часто сопровождается появлением специфических солей (индикаторов), указывающих на засоление или рассоление почв и пород. При крайней стадии засоления в водах могут появиться хлориды кальция, а при рассолении — сода.

На обширных аллювиально-дельтовых равнинах Средней Азии режим грунтовых вод и водно-солевой режим почв в очень сильной степени зависят от гидрологического режима рек. Наблюдениями в низовьях р. Сыр-Дарьи установлена связь режима грунтовых вод с режимом реки, который в свою очередь определяется изменениями солнечной активности (В. М. Боровский, 1961).

Глава IV

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К этой группе факторов принадлежат: 1) геологические структуры, 2) тектонические движения, 3) геостатическое давление, 4) геоморфология, 5) литолого-минералогический состав горных пород, 6) экзогенное минералообразование и 7) магматические процессы.

1. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Геологические структуры являются косвенным фактором. От их типа зависит динамичность подземных вод, залегающих в данной структуре, влияющая непосредственно на минерализацию и химический состав подземных вод. Приурочение динамики к структуре обнаруживается всюду в природе. Крупнейшие естествоиспытатели уже давно пришли к выводу о неразрывном единстве структуры и динамики в объектах природы. В области гидрогеологии связь геологоструктурного фактора с динамикой подземных вод, а стало быть и с их химизмом, осложняется влиянием вещественного состава среды и целым рядом других обстоятельств.

Первые попытки установления роли геологических структур в формировании подземных вод были произведены при изучении закономерностей распределения минеральных вод в земной коре. Так, А. М. Овчинников (1934) указал на гидрогеологическое значение познания геологических структур в районах распространения минеральных вод. Н. И. Толстихин (1938) использовал типы геологических структур в качестве одного из главных признаков выделения провинций минеральных вод. М. М. Василевским (1938), при участии пишущего эти строки, была дана схема гидрогеологического районирования СССР, в основу которой были положены геологические структуры. Н. К. Игнатович (1950) предложил классификацию геологических структур

по гидрогеологическим признакам, к которым он отнес степень раскрытости структур, их проточность, промытость и степень дренируемости. По автору, воды закрытых структур преимущественно более древние и сильнее минерализованы, достигая концентрации рассолов хлоридно-кальциевого состава. В раскрытых структурах, наоборот, воды чаще всего наиболее молодые и при этом пресные гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные. Промежуточные структуры дают и промежуточные переходные типы вод. При наложении на различные геологические структуры молодых вулканических проявлений формируются углекислые термы и воды нарзанного типа.

Г. Н. Каменский (1955) в основу гидрогеологического районирования положил геоструктурные подразделения. Ведущим фактором образования гидрохимической зональности в артезианских бассейнах является, по автору, процесс замещения древних (первичных) высокоминерализованных вод инфильтрационными. Артезианские бассейны находятся в различных стадиях развития этого процесса.

Вопросы гидрогеологического районирования рассматриваются в работах многих гидрогеологов. В учебном пособии Г. Н. Каменского, М. М. Толстихиной и Н. И. Толстихина (1959) за основной элемент гидрогеологического районирования «принимаются геоструктурные подразделения, в которых подземные воды, по условиям формирования, связаны в единую зональную систему и закономерно распределены» (стр. 31).

Значение геологоструктурного фактора в формировании минерализации подземных вод можно продемонстрировать на примере изучения геологии Северного и Восточного Приаралья. С существовавшим ранее представлением, что названный район является частью огромного и единого меридионального прогиба, было связано предположение об едином бассейне артезианских вод, отличавшихся высокой минерализацией. Исследованиями А. Л. Яншина (1952) было установлено, что третично-меловые отложения собраны в ряд относительно узких антиклиналей, разобщенных широкими и мульдообразными синклиналями. С песчаными горизонтами синклинальных прогибов связаны напорные воды пластового типа. Эти воды, будучи разделены антиклинальными структурами, образуют ряд местных артезианских бассейнов разной величины и разной минерализации вод. Правильное представление о геологическом строении позволило выявить в рассматриваемом районе ряд артезианских бассейнов с пресной водой (Донгузстаусский, Челкарский, Чиликтинский и другие).

Зависимость качественных и количественных характеристик подземных вод от типа геологической структуры наглядно показана С. К. Калугиным и М. Л. Хордикайненом (1962) при исследовании Джезказган-Улутаусского района в Центральном

Казахстане. В этом районе наиболее высокая водоносность карбонатных толщ приурочена к сводовым частям брахиантиклинальных складок. По мере же продвижения к их крыльям водообильность, как правило, снижается иногда довольно резко, достигая наименьшего значения в синклинальных участках. В той же последовательности увеличивается минерализация и ухудшается качество воды. Причина изменения водоносности пород заключается в увеличении трещиноватости в местах растяжения (своды антиклиналей) жестких пород (известняки, доломиты) и в уменьшении их трещиноватости и в смыкании трещин в местах сжатия (синклинальные участки). Подобные изменения водообильности пород иногда фиксируются в напорных песчаных водоносных горизонтах, образующих ряд чередующихся антиклинальных и синклинальных складок. В антиклинальных участках, сложенных крупнозернистыми песками, производительность водоносного горизонта возрастает, а в синклинальных участках, сложенных тонкозернистыми песками, уменьшается. Эти изменения, обусловленные разной водопроницаемостью пород, отражаются на поведении кривой пьезометрических уровней, но никак не сказываются на минерализации и химическом составе подземных вод такого типа водоносных горизонтов.

2. ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ДВИЖЕНИЯ

В создании геологических структур главную роль играют тектонические движения. Принято делить тектонические движения на три типа: колебательные, складчатые и разрывные. Эти типы взаимно связаны, и в процессе развития тектонических движений один тип может переходить в другой. В пределах платформ проявляются преимущественно колебательные и разрывные тектонические движения. В складчатых системах преобладают складчатые и разрывные дислокации. Рассмотрим значение указанных типов тектоники в формировании химического состава подземных вод.

Колебательные движения выражаются в вертикальных поднятиях и опусканиях. Обычно положительные движения — поднятия — сменяются отрицательными движениями — опусканиями. Однако на любом участке земной коры на фоне колебательных движений наблюдается тенденция либо к постепенному опусканию, либо к поднятию. Некоторые обширные территории находятся в стадии длительного опускания, охватывающего по своей продолжительности геологические периоды (Восточно-Сибирская платформа, Прикаспийская синеклиза и др.). Здесь создаются исключительно благоприятные условия для захоронения и сохранения древних морских рассолов седиментационного или инфильтрационного происхождения. По мере опускания таких геологических структур гидравлические уклоны

заключенных в них водоносных горизонтов уменьшаются, а скорости движения вод замедляются. На поверхности опускающихся территорий аккумулируются осадки различного литологического состава, формируются мощные толщи разнообразных осадочных пород, которые, в конечном счете, полностью изолируют нижние горизонты рассолов от воздействия вод лежащих выше горизонтов. В результате отрицательных движений зона интенсивного (свободного, по И. К. Зайцеву) водообмена часто погружается на многие сотни метров ниже поверхности земли.

При положительных вертикальных тектонических движениях самые глубокие части бассейна могут быть вовлечены в зону интенсивного водообмена. Этот процесс вследствие медленности тектонических движений развивается постепенно. На первых стадиях промывки геологической структуры формируется гидрохимическая зональность, которая может исчезнуть после вовлечения в кругооборот самых нижних горизонтов и выноса из них солей.

Изучение влияния вертикальных тектонических движений (эпейрогенеза) на подземный сток было начато К. И. Маковым (1944) на примере Днепровско-Донецкой впадины. Он считал, что при положительных фазах эпейрогенеза в приподнятых частях суши происходит опреснение водоносных горизонтов, а в глубоких ее частях — отжим пресными водами к областям дренирования более тяжелых соленых вод. В результате отжима возникает медленное вековое перемещение пресных вод от областей их питания к областям их циркуляции, а от них — к областям стока. Отрицательные фазы эпейрогенеза создают в свою очередь замирание движения по направлению к областям стока, а при отсутствии последних вызывают образование напорных вод.

Дальнейшее изучение этого вопроса А. И. Силиным-Бекчуриным (1949) показало, что положительные эпейрогенические движения всегда вызывают подъем гидрогеологической структуры вместе с ее нижним водоупором. Периоды положительных фаз эпейрогенеза являются периодами обмена подземных вод с поверхностными. Отрицательные эпейрогенические движения приводят к иным результатам. При погружениях отдельных участков ниже уровня моря в них начинается отложение морских осадков. При увеличении мощности осадков возрастает постепенно их уплотняемость и отжатие из них соленых вод.

Обстановка интенсивного прогибания крупных геосинклинальных структур и накопление осадков значительной мощности может смениться режимом, формирующим складчатую систему. В связи с этим начнут создаваться положительные структуры, складчатые зоны, что сопровождается усилением миграции вод. В результате складчатых движений наступит со-

стояние динамического равновесия между зонами пресных, соленых и рассольных вод. На одних участках артезианского бассейна, подвергшегося воздействию складчатой тектоники, рассолы могут быть вытеснены пресными водами на большую глубину, на других участках, наоборот, граница рассольной зоны может подняться значительно кверху вследствие внедрения рассолов в вышележащие горизонты. Образуется весьма сложный гидрохимический профиль, который становится более запутанным при наличии в геологической структуре неостывших магматических очагов. Согласно И. М. Буачидзе (1958), в горно-складчатых областях вследствие глубокого погружения отложений и резкого повышения температур процесс метаморфизации пород происходит значительно интенсивнее, чем в платформенных условиях. На глубине породы обезвоживаются и выделяют гравитационную воду.

Разрывные тектонические движения вызывают нарушения сплошности горных пород и образование трещин. Особое гидрогеологическое и гидрохимическое значение имеют крупные тектонические разломы, распространяющиеся на большую глубину и обладающие значительной длиной и шириной. По таким разломам из глубин выводятся горячие, иногда газированные минеральные воды и даже рассолы. Глубинные воды проникают в верхние водоносные горизонты и создают так называемые гидрохимические аномалии. Через посредство тектонических разломов осуществляется разгрузка подземных рассолов. Следует отметить, что в современную эпоху циркуляция подземных вод может совершаться по тектоническим разрывам молодого возраста, созданным в новейшую стадию орогенеза, или по более древним разрывам, но обновленным в альпийский горообразовательный период. Разрывные дислокации древних стадий орогенеза обычно закрыты и не доступны для проникновения воды. Они часто служат водонепроницаемыми подземными экранами, вдоль которых происходит разгрузка подземных вод. Под воздействием новейших тектонических движений древние тектонические разломы могут вернуть свое утраченное гидрогеологическое значение.

Подземные воды, связанные с тектоническими разломами, могут быть представлены различными гидрохимическими типами. Все они обладают повышенной температурой. В области развития изверженных пород в тектонических трещинах формируются однообразные слабоминерализованные гидрокарбонатно-натриевые или сульфатно-гидрокарбонатно-натриевые воды, так называемые акратотермы. Новые данные о химическом составе акратотерм показывают, что в них присутствуют не гидрокарбонаты, а кремнекислоты в форме $HSiO_3^-$, и, следовательно, их можно называть силикатными натриевыми или силикатно-сульфатными натриевыми. В присутствии больших количеств

углекислоты, поступающей из неостывших магматических очагов, растворяющая способность термальных вод резко возрастает и в этом случае формируются более минерализованные, иногда гидрокарбонатно-натриевые воды, типа боржоми.

Если зона тектонического нарушения проходит в полосе распространения осадочных толщ, то минерализация и химический состав вод, связанных с этой зоной, определяется литолого-минералогическим составом пород, слагающих данные толщи. Тектонические разломы, пересекая нередко ряд водоносных горизонтов, аккумулируют в себе воды разнообразного состава. В этом случае ионный состав вод разломов носит смешанный характер. По тектоническим трещинам могут подниматься рассолы из больших глубин. Но чаще всего воды тектонических нарушений ввиду хорошего водообмена являются умеренно минерализованными и, обладая одновременно значительными динамическими ресурсами, представляют исключительный интерес для водоснабжения. Воды тектонических нарушений, отражая глубинную обстановку, обычно отличаются от других типов подземных вод как по химическому, так и по газовому составу. Они, стало быть, являются индикаторами тектонических разломов, и это обстоятельство следует учитывать при геологическом картировании.

Гидрохимическая съемка, выявляя гидрохимические аномалии, дает возможность фиксировать тектонические нарушения. Однако, как пишет Е. А. Барс (1958), гидрохимические съемки регистрируют те структуры, которые имеют связь по нарушениям с поверхностью. Если структурные планы верхних и нижних горизонтов (структурных этажей) совпадают, то гидрохимические показатели могут служить для обнаружения глубинных структур. Если своды по верхним и нижним горизонтам смещены, нижние структуры не будут выявлены.

Эффективность гидрохимического метода в рассматриваемом аспекте наглядно показана Л. Петрулисом (1960) при изучении подземных вод Литвы. Применение этого метода стало возможным только после того, как был выявлен нормальный, вертикальный гидрохимический разрез территории Литвы. Всякие отклонения от нормального разреза, устанавливаемые при опробовании скважин, указывали на наличие разрывных нарушений. Для иллюстрации Л. Петрулис приводит в своей статье ряд примеров (Вильнюсская опорная скважина и другие). Автор указывает на возможность использования химического состава вод, их напоров, при стратиграфическом расчленении ледниковых толщ. Так, анализ результатов опробования скважин позволил автору отличить внутриморенные отложения от межморенных.

А. А. Коноплянцев и В. И. Кнауф (1946) установили интересную закономерность взаимосвязи молодых тектонических движений с гидрохимией подземных вод хребта Каратау, заклю-

чающуюся в следующем. Участки известняково-доломитовых глыб, претерпевшие наибольшие поднятия, содержат гидрокарбонатно-кальциевые воды. Участки же, претерпевшие незначительные поднятия, содержат подземные воды сульфатного класса с повышенной минерализацией и жесткостью. Переходные участки характеризуются постепенным обогащением вод сульфатными ионами с взаимопереходом одного типа в другой, с увеличением содержания сульфатных ионов в направлении уменьшения молодых поднятий. Отмеченная взаимосвязь двух явлений обусловлена, по авторам, различной амплитудой молодых поднятий, которые предопределили различную интенсивность процессов карстования тамдинской карбонатной свиты. На участках наибольших поднятий наблюдается большое понижение базиса карстования, а отсюда и большие уклоны и скорости подземного потока.

Тектонические вертикальные движения могут быть связаны с развивающимся или убывающим оледенением тех или иных территорий. Под тяжестью мощного ледника происходит прогибание, а при его оттаивании поднятие участков суши. Например, подъем Фенноскандии, освобожденной от тяжести ледника, который продолжается до настоящего времени, вызвал в Прибалтике понижение базиса эрозии, что в свою очередь должно было бы сопровождаться усилением подземного стока и рассолением водоносных горизонтов. В этом, по мнению А. И. Силина-Бекчурина (1958), как раз заключается причина образования вертикальной гидрохимической зональности в Прибалтике.

Крупные оледенения, кроме того, оказывают воздействие на уровень Мирового океана, который понижается в ледниковые эпохи и возвращается к исходному положению после оттаивания ледников. В последний ледниковый период уровень океана был на 80—100 м ниже современного. Следовательно, наступание ледника сопровождается: нагрузкой от него, прогибанием суши и понижением уровня моря, а отступание ледника — снятием нагрузки, поднятием суши и повышением уровня моря. Отсюда можно прийти к противоположному выводу. При оледенении, в результате повышения пластового давления и снижения базиса эрозии, увеличиваются напорные градиенты и усиливается циркуляция подземных вод. В процессе оттаивания ледникового покрова напорные градиенты падают, кривые пьезометрических уровней выполаживаются, что сопровождается замиранием подземного стока. Наблюдаемые в настоящее время отрицательные гидродинамические аномалии в областях, недавно покрывавшихся ледником, возможно, удастся объяснить, если принять за основу только что высказанную концепцию.

Наиболее контрастные изменения гидрохимического режима подземных вод осуществляются в районах проявления соляно-купольной тектоники, так как скорости подъема соляных куполов

по сравнению с другими видами тектонических движений весьма велики. По мере роста соляного купола и прорывания им новых водоносных горизонтов гидрогеологические условия и состав подземных вод все время меняются. На каком-то этапе развития ядро поднимающегося соляного купола, прорвав лежащий в кровле водоупорный слой, может попасть в сферу влияния глубинных подземных рассолов. Этому способствуют возникающие в надсолевой толще тектонические разломы и сбросы растяжения большой амплитуды (Ю. А. Косыгин, 1950, 1952). Отдельные блоки соляного купола поднимаются с различной скоростью, что осложняет тектоническую картину и определяет своеобразный характер гидрогеологических условий. Обычно по соседству с куполом возникает компенсационная депрессия — место разгрузки подземных вод.

Общей характерной особенностью подземных вод солянокупольных районов, например Прикаспийской низменности, является увеличение их минерализации по мере приближения к соляному зеркалу. Глубинные воды здесь относятся преимущественно к типу нефтяных хлоридных рассолов, типа IIIб, содержащих повышенные концентрации некоторых микроэлементов. Соляные же купола состоят в основном из галита (каменной соли), в котором имеются горизонты, линзы, пропластки других галогенных минералов. Взаимодействие купола с рассолами указанного состава заключается не только в процессах выщелачивания и растворения, а и в явлениях более сложного физико-химического характера. Некоторые минералы, присутствующие иногда в соляной залежи (например, первичные бораты), становятся неустойчивыми; они либо метасоматически замещаются рядом других более устойчивых минералов, либо переотлагаются. О всех этих процессах будет сказано в разделе «Экзогенное минералообразование».

Вследствие дифференцированного роста купола и неодинаковой глубины возникающих при этом трещин циркуляция рассолов в разных блоках и горизонтах купола совершается с различной скоростью. Через посредство рассолов осуществляется вынос отдельных микроэлементов из одних частей соленосной толщи и привнос их в другие, что может приводить к образованию некоторых обогащенных теми или иными элементами зон. Нами была высказана идея об образовании в соответствующих условиях боратоносных горизонтов на рассматриваемой стадии развития купола в результате перераспределения боратов, отложившихся ранее из морских бассейнов.

3. ГЕОСТАТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Роль геостатического или горного давления заключается в том, что под воздействием веса вышележащих пород происходит вытеснение связанных вод (горных растворов) из водоупорных

глинистых пород в водоносные горизонты. В соответствующих условиях геостатическое давление выступает как ведущий фактор формирования химического состава подземных вод.

Как известно из механики грунтов, в стабильных условиях внешняя нагрузка или вес вышележащих пород целиком распределяется на минеральный скелет водоносного пласта, залегающего на той или иной глубине. Насыщающая же этот пласт вода находится под влиянием только гидростатического давления и не воспринимает веса вышележащих пород. При возникновении дополнительной нагрузки равновесие нарушается, в результате чего одна часть нагрузки воспринимается скелетом породы, а другая часть передается заключенным в порах водам. Под воздействием дополнительной нагрузки пластовое давление в водоносном горизонте увеличивается и становится больше гидростатического. Возникает избыточное давление, и поровая вода будет выжиматься в более проницаемые пласты, играющие роль дрен, по которым происходит ее отток, а сам осадок начинает уплотняться. Уплотнение осадка с выжиманием из него поровой воды происходит до тех пор, пока вся приложенная нагрузка не перераспределится на минеральный скелет осадка. Потеря воды начинается сразу же после отложения свежего осадка и почти заканчивается к моменту полной литификации пород, когда остаются только некоторые виды физически и химически связанных вод.

Особое значение геостатическое давление имеет в формировании вод седиментационного происхождения в уплотняющихся морских осадочных толщах.

Согласно Н. Б. Вассоевичу (1964), пористость глин на глубинах порядка 1,5—2 км обычно не более 20%, но может снижаться до 10%; градиент уменьшения в интервале 1—2 км примерно равен 1—1,3% на 100 м глубины. Образование и увеличение мощности осадочных толщ и возрастание внутри их горного (геостатического) давления преимущественно имеет место в геосинклиналях и субгеосинклиналях на стадии их погружения. Об изменении плотности и общей пористости глинистых пород с глубиной их залегания имеются подробные данные в монографии А. Б. Ронова (1949).

Степень уплотнения пород зависит не только от величины давления, но также от литологического их состава и других обстоятельств. Установлено, что отвердение карбонатных пород и химических осадков происходит при сравнительно низких давлениях. Пески и песчаники под воздействием гравитационного давления испытывают очень незначительное уплотнение и изменение первоначального объема. Наибольшей склонностью к уменьшению первоначального объема под действием гравитационного давления обладают тонкозернистые осадки типа аргиллитов и глин. Последние под воздействием давления могут

уменьшать свой объем на 80%. Незначительная примесь песчаного материала к глинам резко снижает их уплотнение (П. Ф. Милаушкин, 1960).

Повышенная пластичность каменной соли, сильвинита и других солей дает основание предполагать, что эти породы раньше других претерпевают полное уплотнение и консолидацию (окаменение). А. И. Дзенс-Литовский (1964) выделяет три типа вод и рассолов галогенных отложений: межсолевые маточные рассолы, подсолевые воды и боковые воды. Выделяющиеся в процессе уплотнения солей и соленосных глин рассолы могут, очевидно, поступать не только в межсолевые, но и в подсолевые и боковые горизонты. Этим можно объяснить парагенезис глубинных крепких рассолов с соленосными отложениями.

Процесс погружения и уплотнения осадочного комплекса предполагает на каждом его этапе вытеснение из пород и накопление в свободном виде все новых и новых генераций подземных вод. Ход вытеснения и разгрузки седиментационных вод зависит от ряда факторов и главным образом от литологического состава вмещающего воду осадочного комплекса. В осадочных комплексах, сложенных серией чередующихся слоев с разным гранулометрическим составом и разной водопроницаемостью, вертикальная фильтрация вод невозможна или сильно затруднена. В тех случаях, когда давление воды не может преодолеть сопротивления пород ни в горизонтальном, ни в вертикальном направлениях, вода оказывается погребенной геологически длительное время.

В каждой зоне литосферы осуществляется вытеснение и разгрузка воды определенной прочности связи. А. Е. Ходьков (1962) намечает в первом приближении следующую последовательность. В зоне диагенеза происходит отдача породами значительной части гравитационной воды и наименее прочно физически и химически связанных вод. В зоне катагенеза происходит отдача почти всей гравитационной воды и более прочно физически и химически связанных вод. В зоне метаморфизма теряется вся гравитационная вода и происходит отдача еще прочнее связанной кристаллизационной и конституционной воды.

Наиболее значительно уплотняются глинистые породы, на долю которых в нормальном разрезе приходится более половины осадочных отложений. Увеличение плотности глин, как устанавливается геофизическими исследованиями, происходит особенно стремительно на относительно малых глубинах (Э. Э. Фотиади, 1956). Плотность песков при углублении увеличивается весьма незначительно; слабо уплотняются и карбонатные породы. Какова же величина изменения мощности осадков при их диагенезе? По этому вопросу числовые данные приводит Д. И. Щербаков (1962), ссылающийся на выводы из океанологических наблюдений Э. Л. Гамильтона (1960). Последний при-

шел к заключению, что для получения 1000 м уплотненных осадков необходимо 5090 м современных глинистых терригенных илов или 2580 м современных глобигериновых илов.

В течение ряда лет исследованием свойств глинистых пород при высоких и сверхвысоких давлениях (до 5000 кг/см^2) занимался В. Д. Ломтадзе (1951, 1954, 1958, 1959). Результаты его исследований, выполненных как с образцами пород естественного сложения и влажности, так и с искусственно приготовленными, показывают, что при уплотнении глин могут выделяться огромные количества воды и что процесс выжимания происходит непрерывно во времени и может протекать почти до полного ее отделения, при этом влажность глин становится меньше их максимальной гигроскопичности и, следовательно, связанная вода может мигрировать из глин в водоносные горизонты.

Определяя электропроводность выделяющегося при отпрессовывании раствора, В. Д. Ломтадзе отмечал уменьшение минерализации раствора по мере выделения его из породы. В ходе уплотнения породы скорость отжимания раствора резко понижается. На первой стадии выделяется очень много воды, на второй — меньше, на третьей — еще меньше, и дальнейшее увеличение давления будет мало эффективным. Основываясь на полученных данных, В. Д. Ломтадзе отрицает возможность сохранения в недрах земли «реликтовых» или «погребенных» вод. Он считает, что выделяющаяся связанная вода под действием гидростатического напора, который выше для нее, чем для воды водоносного горизонта, будет мигрировать в водоносный горизонт и обновлять его воду.

Из изложенного следует, что геостатическим давлением из порового пространства вытесняются большие объемы воды. Так, по расчетам А. А. Алексина (1963) для Северо-Каспийского бассейна, в результате гравитационного уплотнения накапливающихся осадков в водоносные горизонты на протяжении 300 млн. лет вытеснилось около 1 млн. м^3 воды, что могло бы составить постоянный расход источников в 100 л/сек. Согласно В. И. Вернадскому (1936), в форме почвенных, иловых и горных растворов находится основная часть вод суши, уступающая по своей массе только водам океана.

В гидрохимии неподвижные и малоподвижные паровые растворы, не подчиняющиеся силам гравитации, принято называть горными растворами, в отличие от подвижных гравитационных вод. В настоящее время изучение горных растворов проводится с двоякого рода целью: во-первых, для выяснения их роли в генезисе подвижных вод и, во-вторых, для установления метаморфизации самих горных растворов, оставшихся в породах на всех этапах их уплотнения. Для выделения горных растворов обычно используются два метода: отпрессовывания и замещения. Созданные П. А. Крюковым приборы дают

возможность выделять горные растворы методом отпрессовывания в очень широком интервале давления от долей килограмма на 1 см^2 до 2000 кг/см^2.

Опыты П. А. Крюкова (1960) по отжиманию растворов из разнообразных природных грунтов показали, что почти вся влага, захваченная илами в первичной стадии образования осадков, может быть отжата под действием гравитационных и тектонических сил. Влажность глин и различных грунтов непрерывно уменьшается при увеличении давления, причем большей частью наблюдается близкая к линейной зависимость между влажностью и логарифмом приложенного давления.

Рядом исследователей, выделявших растворы по фракциям из почв и горных пород различными методами, наблюдалась неоднородность состава горных растворов. Первые порции выделявшихся растворов отличались постоянством состава, но при достижении некоторого давления, не одинакового для разных объектов, происходило более или менее резкое снижение концентрации содержащихся в растворе веществ. Сильнее уменьшалась концентрация ионов, преобладающих в растворе. Различия в составе последовательно выделенных фракций горных растворов были объяснены их естественной неоднородностью. Опытным путем установлено, что, чем больше гидрофильность глины, тем при большей влажности и меньшем давлении начинает проявляться неоднородность раствора (П. А. Крюков, 1964).

П. А. Крюков (1964) обратил внимание на резкие изменения минерализации горных растворов по вертикали. Такая слоистость горных растворов — характерное отличие от гравитационных подземных вод, которые обычно имеют в пределах больших интервалов более или менее однородный состав. Слоистость горных растворов особенно резко проявляется в застойной зоне, сложенной водоупорными породами: плотными песчаниками, известняками, аргиллитами и т. п. Отмеченное обстоятельство указывает, что в непосредственно соприкасающихся породах, несмотря на длительную в геологическом смысле застойность и изоляцию, концентрация растворов не выравнивается, т. е. фактически диффузионного обмена между породами не происходит. Одна из возможных причин этого явления — низкая влажность пород на большой глубине.

Многие исследователи экспериментально подтвердили наличие в осадочных породах горных растворов, по своему составу весьма сходных с пластовыми водами. В. В. Красинцева (1955), сопоставляя состав горных растворов, выделенных методом отпрессовывания, с йодо-бромными водами Псекупского месторождения, пришла к выводу, что эти воды являются частью горных растворов, когда-то отжатых из глин. А. Н. Козин и К. И. Мжачих (1958), исследуя горные растворы девонских по-

род Волго-Уральской области, установили, что извлеченные растворы из пашийских глин (нижнефранский ярус верхнего девона) по своему химическому составу подобны пластовым водам, находящимся в песчаных коллекторах, и отличаются от них повышенным коэффициентом метаморфизации.

А. Е. Бабинец (1957, 1960), изучая состав горных растворов юго-западных районов Русской платформы и сопоставляя их состав с составом подземных вод, пришел к заключению, что в зоне замедленного водообмена (Днепровско-Донецкий артезианский бассейн) устанавливается полное подобие состава горных растворов водоупорных пород и вод водоносных горизонтов. Автор объясняет это явление питанием подземных вод горными растворами, выделяющимися в большом количестве из глинистых водоупоров, причем наиболее интенсивное выделение растворов, по его мнению, происходит до глубины 1500—2500 м.

Г. М. Сухарев и Т. С. Крумбольт (1962) исследовали подземные воды и горные растворы нефтяных и газовых месторождений Терско-Дагестанской области. Установленное авторами сходство вод и горных растворов молодых отложений, расположенных вблизи поверхности, они объясняют воздействием метеорных вод на эти отложения. Отмеченные резкие расхождения минерализации и состава горных растворов и вод глубоко залегающих отложений авторы относят за счет разного генезиса: горные растворы имеют седиментационное, а глубинные воды — инфильтрационное происхождение.

По данным Л. И. Номикос (1965), роль горных растворов в формировании Кавказских минеральных вод выражается поразному. Горные растворы играют существенную роль в формировании высокоминерализованных хлоридных натриевых йодобромных вод, которые, как полагает автор, являются частью горных растворов, выделившихся из пород под действием гравитационных и тектонических сил. Они принимают также участие в формировании углекислых солянощелочных вод путем привнесения в них компонентов «морского солевого комплекса». В общем же горные растворы отличаются от минеральных вод значительно меньшим содержанием углекислоты и пониженной концентрацией ионов кальция и гидрокарбонатных ионов.

Резюмируя сказанное о роли горных растворов, можно заключить, что в зависимости от геологической обстановки и гидрогеологических условий характер взаимоотношения горных растворов с гравитационными водами может быть совершенно различным. Не только горные растворы влияют на подземные воды, но и последние воздействуют на горные растворы. Поэтому между ними существует состояние подвижного равновесия, сдвигающееся в ту или иную сторону. Сходство горных растворов и подвижных вод свидетельствует о наличии этого равновесия.

В зоне усиленного водообмена благодаря диффузии и осмосу выравнивание концентраций между водами и горными растворами наступает быстро. Как известно, в условиях вынужденной конвекции диффузия и осмос протекают интенсивно (см. главу VI). Однако и здесь горные растворы могут сохранять свою индивидуальность, если во вмещающих их химически активных породах беспрерывно совершаются какие-нибудь процессы, например, окисление сульфидов.

В зоне застойного режима состояние равновесия, по-видимому имеет место в двух случаях: 1) подземные воды и горные растворы одного и того же происхождения, т. е. образовались одновременно в ходе осадконакопления; 2) подземные воды представляют собой отжатые из водоупорных толщ горные растворы, которые полностью вытеснили из водопроницаемых пород воды иного генезиса.

Если в глубинные горизонты проникли чуждые воды, то состояние равновесия наступает через геологические промежутки времени, а чаще всего в этом случае стадия равновесия не достигается совсем.

Наиболее благоприятная обстановка для миграции из глин поровых растворов создается в артезианских бассейнах, характеризующихся в вертикальном разрезе чередованием глинистых, карбонатных и песчаных пород. Хорошими коллекторами для отжимаемых растворов здесь служат слабо подверженные уплотнению пески и разнообразные трещиноватые массивные породы. В районах интенсивных тектонических движений наблюдается значительное возрастание плотности пород с глубиной, в результате чего также должно происходить отжимание поровых растворов.

4. ГЕОМОРФОЛОГИЯ

Переходя теперь к выяснению роли фактора геоморфологии в формировании химизма подземных вод, отметим предварительно, что сами по себе элементы геоморфологии генетически могут быть связаны с геологическими структурами и так или иначе отражать на поверхности тектонические движения. Поэтому при изучении тектоники применяется часто геоморфологический метод, особенно в районах, сложенных однообразными породами, где осмотр обнажений не позволяет установить тектонический характер нарушений.

Влияние геоморфологии на минерализацию и химический состав подземных вод осложняется рядом обстоятельств. Однако в общих чертах можно наметить следующую закономерную последовательность. В приподнятых участках бассейнов (предгорья, водоразделы, отдельные возвышенности), где породы интенсивно промыты, воды чаще имеют слабую минерализацию и в основном гидрокарбонатный состав. В зависимости от лито-

логии пород они принадлежат ко второму или реже к первому типу. В пониженных участках бассейнов, где движение вод замедленно, минерализация вод повышается, появляются сульфаты и хлориды, иногда меняется тип вод. Наконец, в депрессиях рельефа, в замкнутых котловинах и в различных низинах, куда направлен сток солей с возвышенностей, происходит дальнейшая минерализация вод, вплоть до образования в аридном климате рассолов.

Геоморфологическое расчленение местности оказывает большое влияние на глубину залегания грунтовых вод и на их минерализацию. Это впервые было отражено на карте зон грунтовых вод, составленной в 1922 г. В. С. Ильиным. Так, в зоне «неглубоких оврагов» грунтовые воды в межень залегают на глубине 2—3 м от поверхности и минерализация их часто не превышает 0,5 г/л. В зоне «глубоких оврагов» грунтовые воды залегают глубже и минерализация их нередко достигает 1 г/л. О. К. Ланге (1949) рекомендует с гидрогеологической точки зрения отделять междуречья от речных долин и среди первых наметить полосы водоразделов и полосы склонов в той или иной долине. Гидрогеологические исследования показывают, что для формирования грунтовых вод неблагоприятны междуречные пространства и наиболее благоприятны речные долины.

Влияние геоморфологии на формирование грунтовых вод прослеживается в межгорных впадинах. Своеобразными геоморфологическими образованиями, располагающимися вдоль окаймляющих впадины склонов гор, являются конусы выноса. В них аккумулируются мощные ресурсы подземных вод. В пределах конуса выноса различают три зоны: поглощения или питания, циркуляции и разгрузки. Огромные массы весьма пресных гидрокарбонатных вод, стекающих с гор, поглощаются верхней крупнообломочной частью конуса. В теле конуса, обладающего значительной мощностью, измеряемой сотнями метров, формируется несколько горизонтов, разделенных более или менее выдержанными водоупорными слоями глинистых пород. В нижней части конуса верхние горизонты выклиниваются, что сопровождается выходом многочисленных источников. За время циркуляции в отложениях конуса вода повышает минерализацию, сохраняя свой пресный характер.

Геоморфологические элементы в некоторых случаях служат поисковым признаком на подземные воды. Хорошо известна приуроченность источников к нижним частям склонов, к подножиям террас. В пустынной зоне наблюдаются случаи выходов источников на вершинах небольших холмов (Е. В. Посохов, 1944). В западной части Прикаспийской низменности поисковым геоморфологическим критерием на грунтовые пресные и солоноватые воды служат дефляционные котловины, лиманообразные

понижения, степные блюдца. Под такими отрицательными формами рельефа залегают линзы пресных и солоноватых вод, представляющие интерес для водоснабжения (П. В. Гордеев, 1959).

5. ЛИТОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГОРНЫХ ПОРОД

Вследствие проникновения в область генетической гидрохимии физико-химических гипотез роль рассматриваемого фактора часто недостаточно учитывается, а иногда просто упускается из виду. Нередко процессы формирований химического состава природных вод трактуются независимо от вещественного состава окружающей среды. Исследователи, базируясь на физико-химических предпосылках, подкрепляемых соответствующими лабораторными экспериментами, значительно упрощают свою задачу, поскольку при таком подходе не требуется кропотливого изучения ни минералогических, ни литологических особенностей водоносных пород. Вряд ли можно отрицать, что основным начальным процессом, формирующим состав вод, является выщелачивание из почв и пород воднорастворимых солей. Но даже такие практически нерастворимые соли, как алюмосиликаты, при физико-химическом выветривании освобождают натрий, магний, кальций, которые образуют катионный состав вод. Однако при сопоставлении воды с вмещающей ее породой мы чаще всего не обнаруживаем между ними какой-либо генетической связи. Это обстоятельство и способствовало игнорированию геологического метода при изучении процессов формирования состава вод. В гидрогеологических опубликованных работах и рукописных отчетах описание минералогического состава водоносных пород встречается как исключение.

При геохимической интерпретации состава подземных вод мы наталкиваемся иногда на трудности, обусловленные передвижением вод из одних толщ в другие. Поэтому состав воды может отражать минералогические особенности не той породы, в которой она была встречена, а той породы, через которую она до этого профильтровалась и приобрела соответствующий гидрохимический тип. Например толщи трещиноватых известняков, залегающие среди массивов изверженных пород, обычно слагающих возвышенные участки рельефа, аккумулируют в себе большие запасы подземных вод, поступающих из зоны выветривания массивов, которые являются здесь областями питания. При указанной ситуации в известняках могут присутствовать содовые воды (первый тип), которые как раз характерны для изверженных пород, содержащих натриевые полевые шпаты.

Влияние состава пород на формирование гидрохимических типов подземных вод легче продемонстрировать на так называемых первичных водах, ионный состав которых образовался в результате непосредственного выщелачивания соответствующих солей. К числу таковых обычно относят воды хлоридно-натрие-

вые, возникающие при растворении галита, сульфатно-кальциевые — гипса, гидрокарбонатно-кальциевые — известняков, гидрокарбонатные магниево-кальциевые — доломита. В действительности список вод подобного происхождения включает значительно большее число наименований. Как уже было сказано, в подземных водах основным источником поступления CO_2 являются не породы, а биохимические процессы в почвах и в коре выветривания. Это обстоятельство многими авторами игнорируется. Например, С. А. Дуров (1961), отмечая малое содержание углекислого газа в атмосфере, считает главным поставщиком CO_2 процессы окисления «многочисленных колчеданов».

Повсеместным источником обогащения природных вод свободной углекислотой несомненно является наземная и подземная атмосфера. Указанный же выше процесс имеет локальное распространение. Обычно в наземной атмосфере содержится около 0,03% по объему CO_2. Этому парциальному давлению соответствует содержание свободного CO_2, растворенного в дистиллированной воде, около 0,5 мг/л и около 60 мг/л растворенного $CaCO_3$, что соответствует карбонатной жесткости, около 1 мг-экв/л (С. Л. Яснопольский, 1960). Содержание CO_2 в подземной атмосфере в результате микробиологических процессов во много раз увеличивается и поэтому в природных водах растворяется больше $CaCO_3$. По Б. Б. Полынову (1953), почвенный воздух или вообще воздух продуктов выветривания массы пластов содержит до 1% и более CO_2. По данным П. А. Костычева (1940), содержание CO_2 в грунтовом воздухе на глубине 6 м от поверхности достигает 7%.

В водоносных горизонтах, заключенных в осадочных толщах, обогащение вод ионами осуществляется непосредственно за счет выщелачивания растворимых минералов, находящихся в породах. Большое значение при этом имеет состояние водоносной толщи в смысле ее доступности для воды. При одном и том же минералогическом составе рыхлая или сильно трещиноватая порода будет в большей степени отдавать в воду ионы, чем порода плотная или монолитная. Кроме того, при медленной циркуляции воды, имеющей место в мелкозернистой, содержащей коллоиды среде, формирование химического состава воды усложняется катионным обменом, диагенезом и другими сопутствующими явлениями. В последнем случае вопрос о происхождении тех или иных ассоциаций ионов (солей) в воде не может быть решен путем простого сопоставления химического состава воды с таковым вмещающей ее породы.

Главнейшими растворимыми минералами, определяющими в основном химию природных вод, являются галит, гипс, кальцит, доломит. Такие хорошо растворимые минералы, как мирабилит, астраханит, глауберит, имеют узколокальное распространение. Залегающая на глубине каменная соль обогащает воды

хлоридами натрия. Минерализация их в этом случае резко возрастает. Хотя чистые хлоридно-натриевые воды могут возникать в водоносных горизонтах вследствие процессов смешения, тем не менее появление на поверхности рассольных хлоридно-натриевых источников почти безошибочно указывает на присутствие в недрах залежи галита или соленосных отложений. Хлоридно-натриевые высокоминерализованные воды и рассолы встречаются во многих районах земного шара. Их развитие совпадает с распространением соленосных фаций, путем выщелачивания которых они образуются. С этими же фациями часто бывают парагенически связаны хлоридные рассолы другого катионного состава: кальциево-натриевые, магниево-натриевые и даже кальциевые, которые не являются результатом растворения солей.

Наличие в недрах гипсоносных фаций служит причиной образования сульфатно-кальциевых вод. Подобные воды распространены в пермских гипсоносных отложениях. Минерализация сульфатно-кальциевых вод обычно до 2—3 г/л, что определяется величной растворимости гипса. В растворе же хлористого натрия растворимость возрастает до 6—7 г/л. Воды с преобладанием ионов SO_4'' и $Ca^{..}$ встречаются очень редко, так как гипсоносные отложения часто сопровождаются соленосными, в силу чего циркулирующие в них воды приобретают хлоридно-натриевый состав. О связи же этих вод с гипсоносными отложениями все же можно судить по присутствию в них $Ca^{..}$, ассоциирующегося с SO_4'' ($CaSO_4$).

Еще более редки случаи нахождения чистых сульфатно-кальциевых вод. В монографии А. И. Силина-Бекчурина (1949), касающейся как раз гидрогеологии района с широким развитием гипсоносных толщ, описано всего два источника с «гипсовой» водой:

1) Суксунский — $M_{2,1}\frac{SO_4 83}{Ca 76\ (Mg 21)}$,

2) Н. Ивкинский — $M_{2,7}\frac{SO_4 77\ (Cl 15)}{Ca 69\ (Mg 21)}$.

Данные источники являются карстовыми и связаны с выщелачиванием гипсов. К категории типичных сульфатно-кальциевых источников относится Сергиевский минеральный источник в Куйбышевской области. Состав его следующий:

$$M_{2,7}\frac{SO_4 76\ (HCO_3 21)}{Ca 76\ (Mg 21)}.$$

В качестве примера чистых гипсовых вод приведен состав источника Звенячек в Северной Буковине (Ф. В. Лапшин, 1960):

$$M_{1,8}\frac{SO_4 90\ (HCO_3 9,\ Cl 1)}{Ca 82\ (Na 15,\ Mg 3)}.$$

О редкости нахождения подобных вод говорит тот факт, что на огромной территории Казахстана нами не было зарегистрировано вод аналогичного состава. Даже грунтовые воды, омывающие гипсоносные отложения, обычно имеют смешанный ионный состав. Например шурф, заложенный непосредственно на участке Маманского месторождения гипсов, дал воду такого состава: $M_{4,2}\frac{SO_4 65 Cl 31}{Na 50 Ca 30 (Mg 20)}$.

Причина отмеченного явления состоит в том, что в природных условиях гипс в чистом виде не образуется. Он всегда содержит примесь более растворимых хлоридных и сульфатных солей натрия и магния. Поэтому в первую фазу выщелачивания гипсоносной толщи вымываются более растворимые соли и вода приобретает в основном хлоридно-сульфатный натриевый состав. По мере вымывания солей минерализация вод падает, а удельное значение в ней $CaSO_4$ возрастает. И последняя фаза выщелачивания знаменуется появлением сульфатно-кальциевых вод. М. М. Фомичев (1948) выделяет четыре фазы выщелачивания (табл. 2).

Таблица 2

Фазы выщелачивания солей, по М. М. Фомичеву (1948)

NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	1-я фаза
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	2-я фаза
		$MgSO_4$	$CaSO_4$	3-я фаза
			$CaSO_4$	4-я фаза

Поскольку слои гипса перемежаются обыкновенно с глинистыми породами, процессы выщелачивания сопровождаются реакциями катионного обмена. Часть ионов натрия переходит из поглощенного комплекса в воду, а эквивалентное количество ионов кальция адсорбируется глиной. Более благоприятные условия для формирования «чистых» сульфатно-кальциевых вод выщелачивания создаются, следовательно, в районах достаточного увлажнения.

Сульфатно-кальциевые воды возникают иногда в пиритоносных известняках. Благоприятные условия для их появления создаются также в районах распространения рудных месторождений, контактирующих с известняками. При окислении сульфидов образуется серная кислота, взаимодействующая с известняками по схеме

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2.$$

Выделяющаяся при этом свободная углекислота служит источником дополнительного образования гидрокарбонатов.

А. А. Колодяжная и Ч. Я. Кроль (1958) ставили эксперименты по изучению растворимости карбонатных пород под влиянием сернокислой агрессии, связанной с окислением сульфидов. При воздействии дождевой воды на известняки, содержащие пирит, получалась сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая вода с минерализацией до 0,5 г/л. При большом количестве пирита в обрабатываемой породе получалась кислая сульфатно-железистая вода. Надо полагать, что в процессе испарения, в результате выпадения карбонатов, сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая вода метаморфизуется в сульфатно-кальциевую.

Некоторые исследователи придают преувеличенное значение явлениям окисления сульфидов в образовании сульфатно-кальциевых вод. Произведенное К. А. Горбуновой (1961) изучение формирования химического состава карстовых вод карбонатных и сульфатных отложений восточного крыла Уфимского вала показало, что основным источником обогащения названных вод солями является выщелачивание известняков и гипса.

С мирабилитовыми залежами должны быть связаны сульфатно-натриевые воды. Мы располагаем данными о составе вод Чуль-Адырского соляного месторождения (Тянь-Шань), приводимыми в статье А. М. Муна и А. Б. Бектурова (1956). Водоносный горизонт приурочен к коре выветривания этого месторождения, сложенной в основном гипсом и мирабилитом. В самом месторождении залегают тенардит и галит. Многочисленные источники, питаемые указанным горизонтом, изливают сульфатно-хлоридную натриевую воду с минерализацией от 40 до 100 г/л. Отношение $\frac{NaCl}{Na_2SO_4}$ в водах колеблется обычно от 1 до 2, но встречаются почти чистые сульфатно-натриевые воды. Сульфаты кальция в источниках либо отсутствуют, либо присутствуют в небольших количествах, что объясняется малой растворимостью гипса по сравнению с мирабилитом. У выходов источников образовались так называемые мирабилитовые наледи.

В глауберитовых залежах, развитых также в Тянь-Шане, кора выветривания содержит гипс и мирабилит, так как минерал глауберит ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$) под воздействием инфильтрационной воды разлагается на указанные минералы. В этом случае формируются водные растворы сульфатно-натриевого состава (А. И. Дзенс-Литовский, 1962).

Причина появления редких модификаций сульфатных вод заключается в особенностях литологии водовмещающих пород. Так, происхождение оригинальных сульфатно-алюминиевых вод некоторых источников Киргизии, состоящих на 94% из $Al_2(SO_4)_3$ обусловлено, по А. К. Калбаеву (1958), своеобразным составом глин и сланцев, развитых в районе нахождения выходов этих источников.

Взаимосвязь химизма горных растворов с определенной ассоциацией минералов наглядно показана П. А. Крюковым и его сотрудниками (1962). Горные растворы в породах, не затронутых современными окислительными процессами, характеризуются отсутствием ионов железа, наличием гидрокарбонатных ионов и слабощелочным значением pH. Подобные породы содержат такие минералы, как пирит, сидерит, глауконит и органическое вещество, что говорит о восстановленном состоянии пород. При начальных стадиях окисления возникают неустойчивые минералы — мелантерит, маллардит и другие, а в горном растворе появляется закисное железо, величина pH опускается ниже 6,0 и при этом исчезает гидрокарбонатная щелочность. При глубоком окислении пород в горных растворах наряду с закисным появляется окисное железо, величина pH снижается до значения меньше 4. Для окисленных пород свойственно исчезновение пирита и сидерита, возникновение гипса, ярозита, лимонитов.

В статье А. А. Черникова (1957) доказывается генетическая связь гипергенных урановых минералов с составом грунтовых вод. Впервые обнаруженный им в тектонической зоне натроотёнит [$Na_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$] обязан своим натриевым составом тому обстоятельству, что в катионной части грунтовых вод, циркулирующих в зоне, преобладает натрий. В местах же распространения кальциевых или натриево-кальциевых вод концентрируется отёнит [$CaU_2(PO_4)_2O_48H_2O$].

Весьма широкое распространение гидрокарбонатно-кальциевых вод и почти обязательное участие ионов кальция в ассоциации с ионами HCO_3' в водах другого состава обусловлена повсеместной встречаемостью карбонатных пород и присутствием извести в почвенном горизонте. Высказанное положение является правильным по отношению к верхней гидрохимической зоне и к поверхностным водам. С глубиной роль гидрокарбонатно-кальциевых вод падает ввиду их неустойчивости при высокой температуре. Надо отметить, что гидрокарбонатно-кальциевые воды, состоящие иногда на 80—95% из $Ca(HCO_3)_2$, очень часто формируются в изверженных породах вне всякой связи с карбонатными породами (Е. В. Посохов, 1960).

Представляют интерес результаты экспериментов А. А. Колодяжной (1963) по исследованию взаимодействия атмосферных осадков с карбонатными породами. В качестве исходного раствора использована вода, полученная при таянии свежевыпавшего снега. Перед опытом образцы пород были измельчены на шаровой мельнице, а потом растворялись в «снеговой воде».

Состав «снеговой воды»:

$$M_{0,024}\ \frac{SO_468Cl17HCO_315}{Na74Mg15Ca11};\quad pH = 6,1.$$

Состав водной вытяжки «снеговой воды» из известкового туфа:

$$M_{0,512}\frac{HCO_3 85Cl9SO_4 6}{Ca89Na7Mg4};\quad pH = 7,2.$$

Состав водной вытяжки «снеговой воды» из известняка:

$$M_{0,223}\frac{HCO_3 78SO_4 13Cl9}{Ca66Mg24Na10};\quad pH = 7,4.$$

Состав водной вытяжки «снеговой воды» из доломитовой муки:

$$M_{0,172}\frac{HCO_3 81SO_4 15Cl4}{Ca59Mg27Na14};\quad pH = 7,4.$$

Таким образом, в результате взаимодействия с карбонатными породами весьма пресная слабокислая сульфатная натриевая вода стала более минерализованной слабощелочной гидрокарбонатной кальциевой. Различия же в содержании ионов магния в водных вытяжках объясняются двумя причинами. Во-первых, разным составом самих карбонатных пород. В природе в чистом виде кальцит не встречается, в нем часть атомов кальция обычно изоморфно замещена магнием. Во-вторых, в водах, связанных с доломитами, относительное количество углекислого кальция может быть больше, чем в самой породе, так как растворение отдельных компонентов в воде происходит не в тех количественных отношениях, как в чистых химических соединениях (К. Кейльгак, 1935, стр. 294).

Минерализация гидрокарбонатно-кальциевых вод обычно порядка 200—300 мг/л. В присутствии NaCl растворимость карбоната кальция несколько повышается. Главным же фактором повышения растворимости карбоната кальция является двуокись углерода (CO_2), поэтому углекислые гидрокарбонатно-кальциевые воды достигают значительной минерализации. Например в Кисловодском нарзане содержание $Ca(HCO_3)_2$ около 1,60 г/л.

Формирующиеся в доломитовых толщах подземные воды за счет выпадающих атмосферных осадков обладают соответствующим гидрокарбонатным магниево-кальциевым или кальциево-магниевым составом. Представители такого типа вод встречаются очень редко. Для примера приведем состав «доломитовых» вод девонских отложений Джезказганского района (Е. В. Посохов, 1960, стр. 53):

источник 28 $M_{0,36}\frac{HCO_3 78}{Mg56Ca34}$;

источник 68 $M_{0,35}\frac{HCO_3 90}{Ca51Mg32}$.

Литологический состав водоносного горизонта в девонских отложениях Джезказгана неоднороден: встречаются конгломераты, песчаники, доломитизированные известняки. В результате выщелачивания последних и образуется ионно-солевой состав указанных источников.

Подобного же состава $M_{0,32}\frac{HCO_3 69\,(SO_4 17Cl 14)}{Mg 53Ca 42}$ встречены воды в доломитизированных известняках протерозоя в юго-восточной части Талды-Курганской впадины (Казахстан). В девонских доломитизированных известняках Михайловского железорудного месторождения (Курская область) воды имеют такой состав: $M_{0,38}\frac{HCO_3 55\,(SO_4 23Cl 22)}{Mg 38Ca 34Na 28}$.

Обычно доломиты, как и известняки, будучи сильно трещиноватыми, являются хорошими коллекторами подземных вод. В подобные коллектора поступают воды из разных пород и в результате процессов смешения формируются воды четверные, пятерные и даже шестерные. Тем не менее и в этом случае присутствие доломитов в водоносной толще сказывается на химическом облике воды в несколько повышенной концентрации для данной стадии минерализации ионов магния.

Влияние литологии нередко хорошо прослеживается на химическом составе вод рек и прудов. В верхней части бассейна р. Самары и на значительной части ее правобережья, в том числе и в нижней части правобережья р. Большого Кинеля, встречаются речки и пруды с водой гидрокарбонатного кальциево-магниевого или магниево-кальциевого состава, что объясняется развитием здесь доломитов и доломитизированных известняков (Н. В. Веселовский и Т. Н. Кириенко, 1961).

Если сульфатно-кальциевые воды циркулируют в доломитах, то вследствие взаимодействия по схеме

$$CaSO_4\ (\text{вода}) + CaCO_3 \cdot MgCO_3\ (\text{доломит}) \rightarrow \rightarrow \underline{2CaCO_3}\downarrow + MgSO_4\ (\text{вода})$$

происходит увеличение содержания в воде магния за счет уменьшения концентрации кальция. Благоприятные условия для протекания означенного процесса создаются в районах, в строении которых участвуют перемежающиеся толщи доломитов и гипсов. По-видимому, таким путем формируется состав вод источников, описанных А. И. Силиным-Бекчуриным (1949, стр. 111). Источники вытекают из казанских отложений (гипс, доломит) и имеют воду следующих составов:

Имушкинский $M_{1,4}\frac{SO_4 74HCO_3 22}{Ca 58Mg 34}$;

Сарабикуловский $M_{2,4}\frac{SO_4 56 HCO_3 20}{Na 46 Mg 28 Ca 18}$;

Бакировский $M_{2,2}\frac{SO_4 80}{Ca 56 Mg 30}$.

Слабоминерализованные грунтовые воды чутко реагируют на всякие изменения минералогического состава водоносных пород. Соприкасаясь в процессе циркуляции с месторождениями полиметаллов, грунтовые воды обогащаются рудными компонентами, несмотря на малую растворимость рудных минералов. Как непосредственно на месторождении, так и вокруг него образуется водный ореол с аномальным содержанием металлов. Но и содержание металлов в водах, заведомо не связанных с месторождениями (фоновые), для разных районов могут быть различными. По Центральному Казахстану, согласно Ю. Ю. Бугельскому (1957), фоновые содержания для цинка в районах Караганды и Аксоран до 0,04 мг/л, Акчагыла до 0,06 мг/л, Нижние Кайракты до 0,1 мг/л. Причины этих различий кроются в характере конкретной геологической обстановки, создающей для каждого района свои особые условия миграции рудных компонентов.

Характерные особенности гидрохимии исследуемых водных объектов, связанные с литологией пород, часто прослеживаются в широком региональном масштабе. Так, например, в Северном Прибалхашье и в Бет-Пак-Дале подземные воды обладают большей сульфатностью, чем таковые в районах, расположенных севернее и находящихся в лучших условиях увлажнения. По данным В. С. Самариной (1963), в грунтовых водах Прикаспийской низменности ионы хлора становятся на первое место уже при минерализации около 1 г/л, что связано с влиянием соляных куполов. В Северном Таджикистане для вод этой же стадии минерализации наиболее типичен сульфатный ион, а в водах Южнотаджикской депрессии ионы хлора занимают преобладающее положение при минерализации 5 г/л. Наблюдаемая во многих случаях гидрохимическая индивидуальность рек и озер также обусловлена различиями в составе пород, слагающих их бассейны.

Ведущая роль вещественного состава в формировании вод верхней гидрохимической зоны (выщелачивания) считается общепризнанной. Менее ясным представляется значение этого фактора для вод коры выветривания изверженных пород. Согласно нашим данным (1962), воды изверженных пород, несмотря на их преимущественно однотипный гидрокарбонатно-кальциевый состав, все же в достаточной степени контрастны и в известной мере отражают минералогический состав водовмещающих пород. С повышением минерализации подобных вод вследствие выпадения солей и других процессов связь химизма вод с литологией труднорастворимых пород постепенно утрачивается.

Поэтому результаты интерпретации более надежны при минерализации вод до 0,5—0,6 г/л, и такие слабо и умеренно минерализованные воды можно использовать для геологического картирования в области распространения магматических пород. Надо отметить, что интерпретирование усложняется различной интенсивностью выветривания породообразующих минералов. Тип вод определяется не только составом изверженной породы, но и в значительной степени зависит от характера и стадии выветривания.

Тесная связь катионного состава с литологией магматических пород заключается в том, что в зависимости от состава полевых шпатов, входящих в состав кислых разновидностей, формируются воды кальциевые или натриевые, а в основных и ультраосновных породах образуются воды магниевые или с повышенным содержанием магния. Присутствуют, конечно, все три упомянутых катиона, но соотношения между ними варьируют в широких пределах.

Анионы, за исключением HCO_3', также заимствуются главным образом из пород. Сульфатные ионы получаются при окислении сульфидов, хотя концентрация их не всегда пропорциональна содержанию сульфидов в породах, так как интенсивность окислительных процессов зависит от размеров зоны окисления и режима подземных вод. Тем не менее в региональном масштабе прослеживается явная связь распространения сульфатных вод с развитием сульфидных пород. При гидрохимическом картировании четко выделяются районы и участки залегания вод с повышенной сульфатностью.

Не вполне ясен источник высоких концентраций хлоридных ионов в слабоминерализованных водах, формирующихся в коре выветривания изверженных пород. По нашему мнению, причина данного явления заключается в химическом составе самих изверженных пород, в которых могут присутствовать хлорсодержащие минералы и жидкие включения хлоридных рассолов. Иногда подобные воды бывают связаны с тектоническими зонами и с рудными месторождениями. В некоторых районах (Чаткальский хребет в Киргизии) слабоминерализованные воды с повышенным содержанием ионов хлора являются преобладающими среди других типов вод.

Наряду с широко распространенными в массивах изверженных пород гидрокарбонатно-кальциевыми водами довольно часто встречаются воды гидрокарбонатно-натриевые, значительно реже — гидрокарбонатно-магниевые, а также воды гидрокарбонатные смешанного катионного состава (тройные и четверные). Локальным распространением пользуются в коре выветривания изверженных пород воды сульфидно-натриевые и сульфатно-кальциевые и как исключение воды хлоридно-натриевые, хлоридно-магниевые и хлоридно-кальциевые. Присутствие

сульфатно-магниевых вод нами не установлено. Тип вод преимущественно второй, реже первый и очень редко третий. Все перечисленные вариации состава и типов вод отражают различные комбинации минералов, образующих магматические породы. При увеличении минерализации выше 0,5—0,6 мг/л состав их постепенно унифицируется и связь с материальным субстратом утрачивается.

Изложенные выводы целиком применимы и к водам, формирующимся в песчаниках, песках, конгломератах, представляющих собой продукт разрушения изверженных пород. Хотя эти породы практически нерастворимы, тем не менее они накладывают определенный отпечаток на содержащую свободную углекислоту слабоминерализованную воду, поступающую в них непосредственно из атмосферы. Так, например, в зависимости от характера полевошпатовых зерен гидрохимический тип воды будет первым (альбит) или вторым (анортит). Если обратиться к водам песчаных отложений другого происхождения, то и здесь обнаруживается связь гидрохимии с минералогией. В глауконитовых песках формируются воды первого (содового) типа.

С. А. Дуровым (1961) возможность образования содовых вод указанным способом отвергается, поскольку, по автору, этому препятствует малая скорость выветривания, обусловленная малыми содержаниями углекислого газа в атмосфере. Автор выдвигает коллоидно-химическую гипотезу содообразования, согласно которой сода получается в результате адсорбции из водного раствора $Ca^{\cdot\cdot}$ и SO_4''. С позиции автора нельзя объяснить связь вод первого типа с натриевыми полевыми шпатами, хотя предложенный способ образования соды вполне допустим в определенной обстановке, так как он доказан экспериментально. Уместно отметить, что еще в 1896 г. П. Меликов указывал на возможность образования природной соды в присутствии коллоидов. Взаимодействие воды с коллоидным комплексом не может длительно протекать в одном направлении, поскольку оно зависит от емкости поглощения, характера коллоидов и состава исходной воды. Этим подчеркивается ограниченность развития вод с химическим составом подобного происхождения.

Связь минерализованных гидрокарбонатно-натриевых вод с минералогическим составом изверженных пород показана нами на богатом региональном материале (1960). Такое же толкование генезиса содовых вод было высказано в отдаленном прошлом Кларком, а в последнее время доказано на примере изучения вод Кулунды А. Ф. Горбовым (1950), затем Н. М. Страховым, А. Н. Разживиной и Е. С. Житовой (1954). Процесс разрушения натрий-содержащих силикатов может быть усилен присутствием большого количества двуокиси углерода. В этом случае возникают содовые минерализованные воды. На особое значение углекислоты в содообразовании указывает С. С. Чихе-

лидзе (1958). По Н. В. Церцевадзе (1960), воды боржомского типа (гидрокарбонатно-натриевые) формируются в результате взаимодействия воды с цеолитами, содержащимися в водоносных породах, а также в процессе разложения натриевых силикатов (полевых шпатов) в присутствии больших количеств CO_2.

Влияние литологии на формирование химического состава подземных вод сильнее всего выражено в верхней зоне интенсивного водообмена. По мере углубления в недра и замедления скорости движения роль данного фактора падает. Однако и в нижней гидрохимической зоне застойного режима роль материального субстрата все же сказывается в местном обогащении глубинных вод некоторыми микрокомпонентами. Надо полагать, что, в отличие от верхней зоны, процесс накопления микрокомпонентов в водах глубинной обстановки осуществлялся в отдаленном геологическом прошлом.

М. С. Кавеев (1955) на базе своих опытов кислую реакцию (pH в основном 5—6) подземных вод продуктивной толщи девона Татарской АССР объясняет присутствием в породах закисного железа и других компонентов. Различное обогащение глубинных вод йодом, бромом вероятнее всего сочетается с неодинаковым содержанием этих компонентов в водоносных породах. Так, согласно Л. А. Гуляевой (1951), песчаники бедны йодом, в глинах же содержание йода подвержено значительным колебаниям. Выделяются разновидности глин богатые йодом. О приуроченности брома и йода к определенным разновидностям пород пишет Е. С. Иткина (1958), которая констатирует связь брома и йода с органическим веществом. По Н. В. Овчинникову (1959), литологофациальные особенности пород определяют количественное содержание йода и брома в подземных водах Азово-Кубанского прогиба. Тонкодисперсные глины, обогащенные органическим веществом, содержат йода значительно больше, чем песчанистые глины или пески и песчаники.

К числу распространенных компонентов химического состава природных вод, получающихся при непосредственном выщелачивании горных пород, относятся $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 (очень редко) и NaCl.

Повышенные или слишком низкие концентрации отдельных ионов могут явиться руководящими показателями для решения вопроса происхождения состава вод. Процессы взаимодействия воды с породой сильно изменяют ионно-солевой состав вод. В растворе появляются такие ассоциации ионов ($MgSO_4$, $NaHCO_3$ и др.), которые объяснить литологией пород невозможно. Поэтому результаты интерпретации более надежны при низких градациях минерализации.

Ведущая роль вещественного состава среды в формировании химизма вод подчеркивается Н. П. Анисимовой (1959), Н. И. Долухановой (1956) и другими авторами. В связи с этим была

высказана идея об использовании химического состава вод при геологическом картировании в области развития осадочных пород. Подобная же мысль была высказана Е. В. Посоховым (1956) и Леграндом (1958) в отношении районов, сложенных изверженными горными породами.

Выводы: 1. Влияние литолого-минералогического состава изверженных пород более четко сказывается на характере катионной, чем анионной части подземных вод, циркулирующих в коре выветривания этих пород. Содержание сульфатных и, повидимому, хлоридных ионов в водах изверженных пород также определяется минералогическими особенностями последних. Основным же источником поступления гидрокарбонатных ионов в данном случае является наземная и подземная атмосфера.

2. Обогащение вод ионами в осадочных толщах осуществляется путем выщелачивания их растворимых минералов. В мономинеральных породах химический состав воды находится в соответствии с химическим составом и растворимостью самих пород. В полиминеральных породах химический состав воды отражает состав главным образом хорошо растворимых минералов. При большой разнице в растворимости сильно и слабо растворимых минералов (мирабилит и гипс), образующих полиминеральную породу, влияние вторых может вообще не сказываться на химическом облике вод.

3. Причина образования вод с оригинальным химическим составом во многих случаях заключается в особенностях вещественного состава вмещающей воду среды.

4. Литолого-минералогический состав пород является ведущим фактором формирования химических типов подземных вод в верхней гидрохимической зоне.

6. ЭКЗОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

Образование гидрогенных минералов в осадках представляет одну из наименее разработанных глав минералогии. Вопрос же о том, как минералообразование влияет на химический состав подземных вод, обычно находился вне поля зрения исследователей. Между тем это один из важных вопросов генетической гидрохимии, поскольку минералообразование очень часто выступает в качестве фактора метаморфизации природных вод.

Кристаллизация солей начинается при некотором пересыщении водных растворов. Последовательность выделения минералов при прогрессирующем испарении растворителя определяется двумя главными факторами равновесной системы: составом растворов и их температурой, при которой происходит кристаллизация. С течением времени в образовавшихся осадках совершаются некоторые преобразования (диагенез) и превра-

щение их в плотные массы. Как процессы кристаллизации солей, так и процессы их диагенеза сопровождаются соответствующими изменениями (метаморфизацией) химического состава водных растворов.

Обратимся сначала к рассмотрению метаморфизации вод морей и континентальных соляных озер под влиянием кристаллизации солей. По Вант-Гоффу, из морских вод в лабораторных условиях может выделиться 11 минералов. Естественное же испарение рассолов, однако, указывает на меньшее разнообразие кристаллизующихся минералов.

В морскую стадию существования бассейна одним из первых выделяется кальцит ($CaCO_3$). Лагунная стадия обычно начинается с садки гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Вторым выпадает галит (NaCl). В процессе испарения к нему присоединяется эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), сменяющийся гексагидритом ($MgSO_4 \times \times 6H_2O$). При дальнейшей концентрации рассола начинают выделяться карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) совместно с гексагидритом.

В соответствии с перечисленными стадиями осуществляется коренная метаморфизация морской воды. По мере концентрирования последней и выпадения солей происходят существенные изменения в ее ионно-солевом составе. В стадии кальцитовой и гипсовой седиментации уводятся из раствора ионы кальция и гидрокарбонатный и основная масса сульфатных ионов. В остаточном растворе содержание хлоридов натрия и хлоридов магния увеличивается. В ходе галитовой стадии, характеризующейся наиболее обильным выпадением осадка, раствор достигает высокой степени концентрирования, из хлоридного натриевого метаморфизуется в хлоридный магниевый и к началу последней бишофитовой стадии ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) маточный раствор состоит в основном из хлоридов магния с примесью $MgSO_4$, KCl, NaCl.

В континентальных бессточных озерах метаморфизация растворов в процессе минералообразования ввиду иного исходного состава вод протекает по-другому. В конечном же счете и здесь обычно формируется хлоридная магниево-натриевая, а в некоторых случаях даже хлоридная магниевая рапа. Как полагает А. Е. Ходьков (1959), накоплению в озерах хлоридов магния способствует течение реакции

$$2NaCl + MgSO_4 \cdot nH_2O \rightleftarrows MgCl_2 + \\ + \underline{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} \downarrow + (n - 10)\,H_2O\,.$$

На примере такого огромного соленосного региона, как Казахстан, можно убедиться в широком распространении самосадочных озер с рапой хлоридного и сульфатного состава. Точки

состава рассолов соляных озер Казахстана на равновесной диаграмме Иенеке $2NaCl+MgSO_4 \rightleftarrows MgCl_2+Na_2SO_4$ при $t=25°$ чаще всего попадают в поле кристаллизации галита (рис. 2). Следовательно, первым из континентальных растворов будет выпадать галит. В зависимости от примеси ионов SO_4'' и $Mg^{\cdot\cdot}$ кристаллизация галита в чистом виде вскоре прекращается и к этой соли будут примешиваться тенардит (Na_2SO_4) и эпсомит

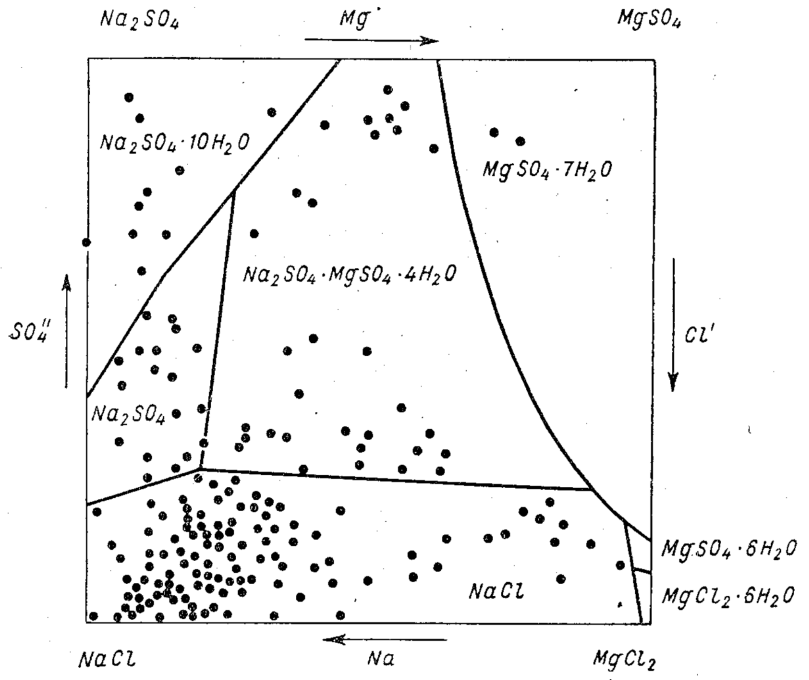


Рис. 2. Точки состава рассолов самосадочных озер Казахстана.

($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). В озерах богатых сульфатами, связанных с речным соленакоплением, наряду с галитовой существует стадия мирабилитовая, иногда тенардитовая. Так как садка мирабилита предшествует кристаллизации галита, то в рапе сульфатных озер, не достигающей обычно галитовой стадии, преобладающим компонентом за немногими исключениями являются хлориды натрия.

В левом нижнем углу диаграммы (рис. 2) сосредоточены точки, отражающие состав почти «чистых» хлоридно-натриевых рассолов. Озера с подобным химическим обликом встречены не только среди соленосных отложений, но и там, где последние отсутствуют (Центральный Казахстан). В образовании хлоридно-натриевых озерных рассолов главная роль принадлежит также минералообразованию, как фактору дифференциации ионного состава природных вод. Озера с рапой названного состава

переживали стадию полного усыхания. Отложившаяся в них поверх слоя галита корка горьких солей в сухие годы подвергалась полному выдуванию. В последующие влажные годы галит растворялся и возникал «чистый» хлоридно-натриевый рассол.

Гидрохимический интерес возбуждают озера, в которых соленакопление осуществлялось путем поступления вод из крупных водных бассейнов, например, Арала, Балхаша. Химический

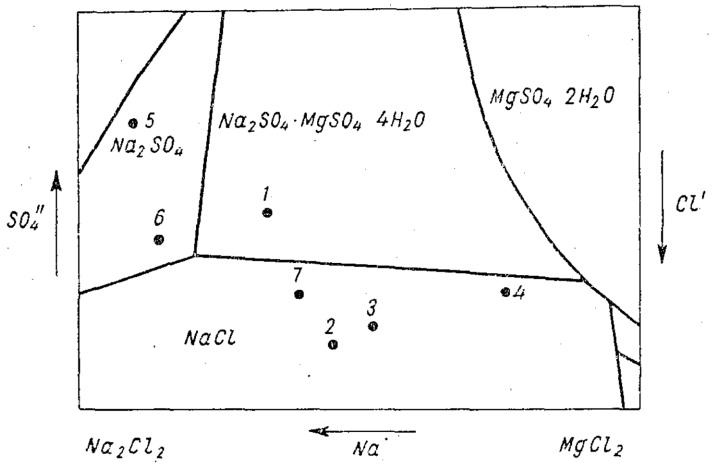


Рис. 3. Точки состава вод Аральского моря и Балхаша и связанных с ними рассолов самосадочных озер.

1 — Аральское море; *2* — южный плес Жаксы-Клыча; *3* — северный плес Жаксы-Клыча; *4* — садочный бассейн на берегу Жаксы-Клыча; *5* — Балхаш; *6* — Кашкантениз; *7* — Терсаккан.

состав вод Арала и Балхаша сформировался в результате метаморфизации речных вод, питающих эти озера. В самосадочных озерах, связанных с Аралом и Балхашем, можно проследить дальнейшие стадии метаморфизации речных вод, совершающиеся главным образом под влиянием минералообразования.

Точка состава Аральского моря падает в поле кристаллизации астраханита (рис. 3), и поэтому эта соль слагает нижнюю часть озера Жаксы-Клыча, питавшегося в прошлом водой Арала. Рапа же озера по сравнению с водой моря обеднена сульфатными ионами, хлоридами натрия и сильно обогащена хлоридами магния (рис. 3). Эти различия объясняются выпадением из раствора астраханита и галита. Рапа садочного бассейна на берегу оз. Жаксы-Клыча, представляя собой маточник после окончания кристаллизации галита, является хлоридно-магниевой. Таким образом, в результате концентрирования, сопровождаемого выпадением ряда минералов, вода Аральского

моря из хлоридно-натриевой с высоким содержанием сульфатов и магния (табл. 3) метаморфизовалась в хлоридно-магниевую. Первая стадия седиментации была гипсовой, которая не зафиксирована в осадках Жаксы-Клыча. По всей вероятности

Таблица 3

Химический состав вод Балхаша, Аральского моря и Иссык-Куля (в % экв.)

	Балхаш		Иссык-Куль	Аральское море
	западная часть	восточная часть		
$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	61,4	69,4	67,8	59,4
$Mg^{\cdot\cdot}$	31,6	29,8	26,0	25,4
$Ca^{\cdot\cdot}$	7,0	0,8	6,2	15,3
Cl'	34,0	38,6	48,2	58,2
SO_4''	41,8	43,6	47,6	39,2
HCO_3'	24,2	17,8	4,2	2,6
Минерализация, г/л . .	1,54	5,07	5,82	10,3

гипс отлагался по пути движения воды из Аральского моря к Жаксы-Клычу и в самом Арале.

Метаморфизация балхашской воды прослеживается на примере двух озер, генетически связанных с Балхашем, — Кашкантениза и Терсаккана. Точка состава Балхаша падает в поле кристаллизации тенардита (рис. 3) и этот минерал образует главным образом соляную залежь оз. Кашкантениз. Состав рапы данного озера хлоридно-натриевый. В основании залежи Терсаккана лежит астраханито-мирабилитовый слой, сменяемый выше галито-астраханитовым, а еще выше галитовым. Такое строение залежи можно объяснить участием в питании Терсаккана подземных вод иного состава. Рапа Терсаккана является хлоридно-натриевой с высоким содержанием магнезиальных солей.

Резюмируя изложенное выше, можно прийти к заключению, что в процессе выпадения солей из природных растворов вследствие их испарения осуществляется своеобразная унификация состава растворов как морского, так и континентального происхождения. Конечным продуктом метаморфизации являются хлоридно-натриевые, хлоридные магниево-натриевые и даже хлоридно-магниевые растворы. Значительно реже встречаются озера с хлоридно-сульфатной натриевой или хлоридно-гидро-

карбонатной натриевой рапой, но и в этих озерах после кристаллизации мирабилита или соды остаточная рапа приобретает хлоридно-натриевый состав.

Уместно теперь коснуться вопроса формирования состава вод Балхаша, Арала, Иссык-Куля, поскольку и здесь минералообразование играло ведущую роль. Показательным примером в этом отношении является оз. Балхаш. При неуклонном возрастании минерализации воды этого озера в восточном направлении (табл. 3) отмечаются соответствующие изменения в ее составе, которые связаны с интенсивным химическим осаждением кальцита в западной части, кальцита и доломита в восточной части (М. Н. Тарасов, 1961). Вблизи устья р. Или вода озера характеризуется индексом C_{II}^{Ca}, в районе же г. Балхаша она становится хлоридно-сульфатной натриевой (SCl_{II}^{Na}) и в дальнейшем на всем протяжении индекс ее не меняется, хотя заметно уменьшается концентрация в воде ионов гидрокарбонатного, кальция и магния.

В табл. 3 приведен средний химический состав воды оз. Иссык-Куль. Минерализация воды в нем около 6 г/л, химический состав сульфатно-хлоридный натриевый (ClS_{II}^{Na}). Воды рек, питающих Иссык-Куль, являются гидрокарбонатно-кальциевыми, хотя они недосыщены углекислым кальцием. В самом же озере под влиянием испарения достигается степень пересыщения и происходит хемогенная садка $CaCO_3$.

Расчет произведения активностей для ионов $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и CO_3'' показывает, что в воде названного озера произведение активностей составляет величину, близкую к вычисленной для восточных плесов оз. Балхаш. Однако в Иссык-Куле не наблюдается процесса осаждения доломита. По мнению Г. Д. Сапожникова и М. А. Виселкиной (1960), этому препятствует относительно невысокое значение pH, составляющее здесь 8,0—8,6 против 9,0—9,2 в восточных плесах Балхаша. Другие физико-химические условия в обоих водоемах очень сходны. Состав солевой массы, по авторам, практически идентичен. Общая соленость восточной части Балхаша 5,1 г/л, Иссык-Куля — 5,8 г/л. С нашей точки зрения, в составе вод рассматриваемых озер имеется все же существенное различие, влияющее, по-видимому, на характер минералообразования. Озеро Балхаш выделяется своей исключительно высокой магнезиальностью. Даже в восточном плесе, где отложился доломит, относительное содержание магния выше, чем в Иссык-Куле (табл. 3). Далее, коэффициент $\frac{Mg^{\cdot\cdot}}{Ca^{\cdot\cdot}}$, если исходит из % экв., для восточной части Балхаша равен 37,3, для Иссык-Куля — 4,2. В восточной части Балхаша гидрокарбонатные ионы ассоциируются в основном с ионами магния, в Иссык-Куле — с ионами кальция.

Современный состав вод Аральского моря, как показано О. А. Алекиным (1947), полностью сформирован впадающими в него реками. Гидрохимический тип Арала является промежуточным между типами II и III ($Na^{\cdot}+K^{\cdot}\cong Cl'$). Вода Аму-Дарьи, основного источника питания названного моря, также находится на границе между типами II и III. Различие же в составе вод Арала и питающих его рек объясняется метаморфизацией речных вод в морском бассейне под влиянием испарения. Главную роль в этом процессе играет минералообразование — выпадение из воды карбонатов кальция и гипса.

Наблюдаемые существенные различия в составе вод рассматриваемых водоемов (табл. 3) всецело обусловлены гидрохимическими особенностями питающих их речных систем. Согласно О. А. Алекину (1947), для среднего многолетнего ионного стока рек Аму-Дарьи и Сыр-Дарьи характерно неравенство $HCO_3'<Ca^{\cdot\cdot}$. Избыток кальция связывается с сульфатными ионами. По данным М. Н. Тарасова (1961), средний многолетний ионный сток р. Или (основной фактор водного баланса Балхаша) характеризуется хорошо выраженным неравенством $HCO_3'>Ca^{\cdot\cdot}$. Избыток гидрокарбонатных ионов ассоциируется с ионами магния. В отношении оз. Иссык-Куль подобными сведениями мы не располагаем. Однако, просматривая в статье П. В. Денисова с соавторами (1956) результаты анализа вод многочисленных рек, стекающих в Иссык-Куль, можно заметить, что в большинстве случаев имеет место неравенство $HCO_3'<Ca^{\cdot\cdot}$. Неравенство $HCO_3'>Ca^{\cdot\cdot}$ встречается реже и выражено слабо. Таким образом, своеобразный химический состав вод Балхаша и его хемогенных осадков обусловлен особенностями гидрохимии илийской воды. Первопричиной же, по-видимому, является литологический состав пород, развитых в бассейне названной реки.

Обратимся теперь к подземным водам верхней гидрохимической зоны. В грунтовых водах аридной зоны, подверженных испарению, минералообразование является одним из ведущих факторов изменения состава воды. По мере движения грунтового потока от области питания к месту разгрузки наблюдаются примерно те же трансформации ионного состава, что и в засоляющихся водных бассейнах. Процесс здесь осложняется взаимодействием водного раствора с водоносной породой (выщелачивание, катионный обмен, метасоматоз, диагенез и пр.). Одновременно происходит накопление солей в грунтах.

Метаморфизация вод хорошо прослеживается на примере грунтовых вод межгорных впадин аридной зоны. Весьма пресные гидрокарбонатные кальциевые воды, стекающие с горных возвышенностей, образуют грунтовый поток, направленный от периферии к центру впадины. Ввиду малых скоростей движения подземных вод, исчисляемых обычно десятками метров в год,

обогащение их солями осуществляется не столько в результате выщелачивания пород, сколько за счет внутригрунтового испарения молекул воды и транспирации влаги растениями.

В ходе роста минерализации сначала наступает стадия насыщения раствора карбонатами кальция и выпадение $CaCO_3$ в осадок, затем следует стадия гипсовой седиментации. Соответственно изменяется и соотношение в содержании отдельных ионов. Анализ многочисленных материалов по химическому составу грунтовых вод некоторых областей с засушливым климатом показал, что изменения в относительном содержании отдельных компонентов в процессе роста общей минерализации подчинен определенным закономерностям. Эти закономерности в зависимости от состава исходной воды и характера пород, в каждом районе имеют свои особенности. В каждом таком районе устанавливаются определенные ступени минерализации грунтовых вод, при которых нарушается пропорциональность в приросте того или иного иона. В общем же процесс метаморфизации имеет такое направление: $HCO_3' \rightarrow SO_4'' \rightarrow Cl$.

И. Я. Давыдовым (1957) было проанализировано 600 проб грунтовых вод, отобранных со значительной площади сухой дельты реки (название реки не указано). Графическая обработка полученных данных показала, что для гидрокарбонатного иона предел прироста наступает при минерализации 0,9 г/л, у иона кальция — при 4 г/л. У сульфатного иона предел пропорциональности нарушается при минерализации 8 г/л. Ионы натрия, магния и хлора сохраняли пропорциональность прироста до достижения минерализации 60 г/л, являющейся максимальной в исследованном районе.

Согласно автору, при минерализации воды от 0,9 до 4 г/л происходила кальцитизация грунта при одновременном уменьшении содержания иона кальция в поглощенном комплексе. В процессе роста минерализации от 4 до 8 г/л продолжается кальцитизация грунта, начинается выделение гипса и возможно частичное образование доломита. При минерализации свыше 8 г/л происходит выпадение ионов из раствора в виде углекислого кальция, сульфата кальция и частично доломита (?). В процессе своего преобразования грунтовая вода последовательно переходит из гидрокарбонатно-кальциево-натриевой в сульфатно-кальциево-натриевую и затем — в сульфатно-хлоридно-магниево-натриевую (терминология И. Я. Давыдова). Накопление в грунтовых водах ионов магния С. В. Зонн (1948) объясняет течением следующей реакции:

$$Mg(HCO_3)_2 + CaSO_4 \rightarrow MgSO_4 + \underset{\downarrow}{CaCO_3} + H_2O + CO_2.$$

Если какой-либо раствор, пропитывающий данную породу, взаимодействует с ней по реакциям обменного разложения, то

при этом, как правило, возникают новообразования за счет некоторых составляющих ее минералов. Такой процесс носит название процесса замещения или метасоматоза. А. Г. Бетехтин (1950) приводит для примера замещение кальцита гипсом при реакции с водой, содержащей серную кислоту:

$$\underset{\text{(кальцит)}}{CaCO_3} + H_2O + H_2SO_4 = \underset{\text{(гипс)}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + CO_2 .$$

Течению указанной реакции, по-видимому, обязано, в частности, формирование сульфатных кальциевых вод в районе оз. Кокдомбак в Северном Прибалхашье (Е. В. Посохов, 1955) и связанное с ними образование мощных гипсовых солончаков. Кислые рудничные воды взаимодействуют здесь с известняками. Замещения кальцита гипсом в самих известняках не зафиксировано. Гипс отложился из воды под влиянием испарения в некотором расстоянии от выходов известняков. Метасоматическое замещение известняков гипсом в пустынных условиях — процесс, распространенный довольно широко, и отмечается многими исследователями.

Наблюдается известный антагонизм между $CaCO_3$ и $CaSO_4$. Чем больше в грунте содержится первого, тем меньше второго, и наоборот. По В. А. Ковда (1946), всякий процесс гидрогенного соленакопления в почвах пустынь сопровождается накоплением извести и гипса. При действии содовых вод на гипс может происходить метасоматическое замещение гипса кальцитом и метаморфизация гидрокарбонатно-натриевых вод в сульфатно-натриевые по схеме

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{\underline{CaCO_3}} + Na_2SO_4 \cdot 2H_2O .$$

При действии магнезиальных вод на гипс может происходить метасоматическое замещение гипса кальцитом по реакции: $MgCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{\underline{CaCO_3}} + MgSO_4 + 2H_2O$. В результате течения последней реакции гидрокарбонатно-магниевая вода преобразуется в сульфатно-магниевую.

В. А. Ковда (1946), А. Г. Бетехтин (1950) и другие считали возможным образование соды в природе путем обменного разложения углекислого кальция и сернокислого натрия по схеме Гильгардта

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\downarrow}{\underline{CaSO_4 \cdot 2H_2O}} + 2NaHCO_3 .$$

Аналогичным образом, по-видимому, проявляется агрессивное действие сульфатно-натриевых вод на бетон, которое со-

провождается новообразованиями гипса в порах бетона. Это взаимодействие изображается так (Ф. М. Ли, 1961):

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O = \underset{\downarrow}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + 2NaOH.$$

Как известно, самопроизвольный переход менее растворимого вещества в более растворимое противоречит термодинамике. Чтобы это было, должен быть некий вторичный процесс, компенсирующий отрицательную работу перехода. В качестве такового можно назвать испарение, так как, по Гильгардту, образование соды мыслимо в аридных условиях.

П. Меликов (1896) экспериментально показал, что в присутствии коллоидов реакция Гильгардта носит необратимый характер: получающийся в результате ее $CaSO_4$ выводится из круга действия адсорбционной способностью коллоидов.

Ю. П. Никольская, И. А. Мошкина (1958), изучавшие растворимость $CaCO_3$ и $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в водных растворах Na_2SO_4 при различных парциальных давлениях CO_2, пришли к следующим выводам: 1) при $P_{CO_2} \approx 1$ ат. происходит выделение гипса в осадке и соды в растворе, если $CaCO_3$ реагирует с растворами Na_2SO_4 концентрацией не ниже 1%; 2) введение соли магния смещает реакцию $Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2NaHCO_3 + CaSO_4$ влево (при $P_{CO_2} \sim 1$ ат); из осадка исчезает гипс, а из раствора — гидрокарбонаты натрия. В связи с тем, что соли магния повсеместно распространены в природных водах, авторы считают невозможным возникновение соды по указанной выше реакции.

Довольно редко встречающиеся грунтовые воды силикатного класса могут быть устойчивыми при самых низких стадиях минерализации (до 100 мг/л). По мере продвижения этих вод в пониженные участки рельефа силикатные воды метаморфизуются в гидрокарбонатные натриевые по схеме (К. В. Филатов, 1961)

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + SiO_2 \cdot H_2O,$$
$$NaAlO_2 + H_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + Al(OH)_3.$$

При дальнейшем движении грунтовых вод подобного состава к областям аккумуляции формируются и гидрокарбонатные кальциевые воды путем карбонизации кремнекислого кальция

$$CaSiO_3 + 2H_2CO_3 = SiO_2 \cdot H_2O + Ca(HCO_3)_2.$$

В результате данных процессов совершается переход силикатных вод в гидрокарбонатные, а ионы щелочных металлов заменяются ионами щелочных земель.

А. В. Николаев (1947) на основании своих экспериментальных исследований создал схему превращения боратов:

улексит—инионит—колеманит—пандермит. Хотя приведенная генетическая схема взаимопереходов не вполне отвечает ассоциациям минералов, наблюдаемых в природных условиях, тем не менее она подчеркивает тесную связь минералообразования с минерализацией и химическим составом вод. В свою очередь минералообразование оказывает влияние на гидрохимию вод. Например, под воздействием хлоридно-натриевого раствора на колеманит может протекать реакция: колеманит + NaCl (раствор) $\rightleftarrows$ боронатрокальцит + $CaCl_2$ (раствор). Как указывает А. В. Николаев (1947, стр. 35), Вант-Гофф придавал этой реакции большое значение и, в частности, рассматривал ее как один из путей получения $CaCl_2$ в природных условиях.

Согласно А. Ф. Горбову, карбонизация ашарита в условиях гипсовой шляпы развивается в направлении вытеснения и замещения ортоборной кислоты углекислотой и магния кальцием. Как полагает упомянутый автор, этот процесс происходит в результате гидролиза ашарита при участии гипсовых растворов и в целом его можно представить следующей схемой:

$$MgHBO_3 + H_2O + CO_2 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + MgSO_4 + H_3BO_3.$$

В результате течения изображенного явления в гипсовой залежи накапливается кальцит, а подземные воды обогащаются сульфатами магния и ортоборной кислотой. Однако подобные процессы развиваются настолько медленно, что результаты их могут быть зафиксированы в составе вод на длительном промежутке времени (столетия, тысячелетия).

Эпигенетическая деятельность подземных вод зависит от скорости циркуляции воды в порах. Быстро текущие подземные воды не успевают вступать в химическое взаимодействие с горными породами и производят лишь выщелачивающее действие. Л. В. Пустовалов (1940, стр. 401), ссылаясь на соответствующие экспериментальные исследования метасоматических явлений, пишет, что гидрохимическое замещение пород протекает заметным образом при наличии в породе лишь исключительно мелких пор, размер которых измеряется несколькими десятками ангстрем. Надо полагать, что и в более крупных порах химически активных пород в случае весьма замедленного движения или застойного режима метасоматоз может также проявлять свое действие.

Особый гидрохимический интерес представляют изменения морских вод в иловых отложениях дна при диагенетических превращениях минералов. Следует подчеркнуть, что в илах одновременно протекают процессы десульфатизации, катионного обмена, растворение минералов осадка. На основании данных О. В. Шишкиной, изучавшей иловые воды, Н. М. Страхов (1960) выделяет две гидрохимические модификации иловых морских вод.

Первая модификация, представленная водами гидрокарбонатно-натриевого типа (тип I), развита в осадках Охотского моря. Метаморфизация морской воды в этом случае состоит в уменьшении (до полного исчезновения) содержания SO_4'' и увеличении HCO_3', что сопряжено с десульфатизацией. В катионном составе отмечается падение концентрации $Ca^{··}$ и $Mg^{··}$ и некоторое повышение содержания $Na^{·}$ и $K^{·}$ против исходной их концентрации в наддонной воде. Автор объясняет это образованием диагнетического кальцита и процессами бейделитизации гидрослюд. Кроме того, в иловой воде накапливаются ионы аммония за счет разложения органических веществ.

Вторая модификация, представленная водами хлор-кальциевого типа (тип III б), развита в осадках Черного моря. В данном случае убыль сульфатных ионов не сопровождается ростом щелочного резерва ($HCO_3'+CO_3''$). Хотя редукция сульфатов идет, вода не обогащается карбонатами вследствие их садки. Количество ионов натрия, калия и магния по сравнению с морской водой падает и сильно возрастает с глубиной концентрация кальция и аммония. Убыль магния из иловой воды, по Н. Н. Страхову, вызывается участием этого элемента в формировании аутигенных железо-магнезиальных карбонатов. И, наконец, уменьшение ионов натрия в более глубоких горизонтах осадков почти точно компенсируется приростом ионов кальция, что согласуется с общеизвестной схемой катионного обмена.

Интенсивность и характер метаморфизации донной воды стоит в прямой связи как с количеством захороненной в осадке органической массы, так и с составом этой массы. Она зависит также от гранулометрического и минералогического состава осадков. В песчаных кварцевых отложениях, не содержащих органического вещества, метаморфизация грунтового раствора может и не происходить. Таким образом, в различных участках донных осадков морей формируются воды с разным составом, что создает пестроту гидрохимических типов иловых вод.

Поскольку огромные количества морской воды, насыщающей осадки на 25—60% от их объема, в значительной части захороняются вместе с осадками, некоторые исследователи процессами диагенеза пытаются объяснить происхождение широко распространенных подземных рассолов хлоркальциевого типа. Однако при диагенезе донных осадков заключенная в них морская вода нормальной солености сохраняет примерно ту же минерализацию, хотя в ионном ее составе могут произойти существенные изменения. Стало быть, происхождение подземных рассолов правильнее связывать с захоронением уже сформировавшихся на поверхности рассолов в ходе лагунного (солеродного) осадконакопления.

А. Е. Ходьков, посвятивший затронутому здесь вопросу специальную статью (1959), исходит в своих рассуждениях из по-

ложения В. И. Вернадского о постоянстве состава океанической воды на протяжении геологической истории. В соответствии с этим положением в древних солеродных бассейнах должны были происходить явления, аналогичные современным, т. е. морская вода, концентрируясь и метаморфизуясь, в конечном счете преобразуется в хлор-магниевый рассол, а хлор-кальциевый тип не образуется. Формирование же последнего, по А. Е. Ходькову, осуществляется в подземных условиях благодаря десульфатизации, катионному обмену и доломитообразованию. С нашей точки зрения перечисленными факторами нельзя объяснить генезис концентрированных рассолов хлор-кальциевого типа, в которых на долю хлоридов кальция нередко приходится более 50%. Наши соображения о значении катионного обмена в формировании состава подземных вод изложены в главе VI. Чтобы определить примерную роль доломитообразования в метаморфизации воды, рассмотрим следующую стадию превращения осадка в породу, а именно стадию катагенеза.

Под термином катагенез многими литологами понимается «комплекс химических, минералогических и физических преобразований сформированной осадочной породы под воздействием подземных вод» (Г. И. Теодорович, 1958, стр. 21). Минералообразование в стадии катагенеза будет резко отличным от предыдущей стадии, характеризующейся наибольшей активностью геохимических процессов.

Рассматриваемый процесс является двусторонним, поскольку в ходе его имеет место катагенез осадочной породы, с одной стороны, и сопутствующие ему изменения состава подземных вод — с другой. Значение катагенеза в метаморфизации воды обычно показывается на примере доломитизации известняков под влиянием хлоридов магния. Предполагается, что подобное взаимодействие совершается по реакциям Гайдингера и Мариньяка, в результате чего наряду с образованием доломитов вместо хлоридов магния в растворе появляются хлориды кальция.

Еще в 1917 г. течением упомянутых реакций Н. С. Курнаков объяснял происхождение гидрохимических типов приморских соляных озер. Критический разбор этих представлений изложен в главе I. В дальнейшем процессами доломитизации, со ссылкой на исследования Н. С. Курнакова, стали объяснять происхождение хлор-кальциевых континентальных озер и подземных рассолов хлор-кальциевого типа. Например, образование химического состава вод Мацесты, согласно В. П. Шишокину (1926), представляется как результат взаимодействия вод Черного моря с известняками. И. М. Губкин (1937, стр. 134) допускал возможным объяснять происхождение нефтяных вод «доломитизацией» морской воды.

В. И. Гуревич (1960) отводит катагенезу в соответствующих условиях ведущую роль в формировании состава подзем-

ных вод. Значение катагенеза им показано на примере доломитизации известняков.. В. И. Гуревичем построен график, иллюстрирующий снижение коэффициента $\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}$ по мере уменьшения возраста вод. Причину этой закономерности автор усматривает в метаморфизации вод, заключенных в подверженных доломитизации известняках. Последняя же осуществляется по реакции Мариньяка. Как пишет автор, эта реакция может дать определенный эффект при условии ее длительного течения и многократности водообмена. Следовательно, в результате доломитизации вода типа IIIа, к которому относится морская вода, метаморфизуется в тип IIIб. Чем длительнее протекает реакция, тем выше степень доломитизации и большее количество кальция переходит из твердой фазы в жидкую. Этим обстоятельством автор объясняет высокие значения $\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}$ у вод древнего (палеозойского) возраста.

Отметим сначала чисто логическое противоречие в рассуждениях автора. Допущение о многократности водообмена противоречит основному положению защищаемой концепции. Воды, подверженные обмену, не могут длительно пребывать в недрах земли.

Любое объяснение генезиса состава природных вод необходимо увязывать с геологическими данными. Рассматриваемая концепция находится в противоречии с таковыми. По мнению большинства геологов эпигенетический доломит, образовавшийся в сформированных породах при циркуляции растворов, имеет ограниченное распространение. Такой же точки зрения придерживаются крупные авторитеты в области литогенеза (Н. М. Страхов, Г. И. Теодорович).

Г. И. Теодорович (1960) указывает, что доломитизация замещения в условиях подземных пластовых вод может происходить при соответствующем типе и минерализации их или при повышенном pCO_2 в них. Кроме того, упомянутый автор доломитизацию рисует не по реакции Мариньяка, а по реакции Гайдингера или по аналогичной реакции Н. С. Курнакова

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = \underline{CaMg(HCO_3)_2}\downarrow + CaSO_4 + 2CO_2 + H_2O.$$

Отсюда напрашиваются два вывода: 1) доломитизация под воздействием подземных вод носит местный характер и этому явлению нельзя придавать широкого значения, 2) в результате доломитизации уводятся из раствора ионы магния, а вместо них в водную фазу поступают ионы кальция и при этом хлор-кальциевый тип не формируется.

Сама по себе реакция Мариньяка является проблематической, так как несмотря на почти столетнюю давность до сих

пор не имеет удовлетворительного экспериментального обоснования. Чтобы доказать правомерность этой реакции В. И. Гуревич (1963) производит термодинамический расчет, в результате которого приходит к заключению, что при стандартных условиях реакция термодинамически возможна.

Позволим высказать свое мнение по поводу этих расчетов. В таблицах термодинамических функций приводятся значения изобаро-изотермических потенциалов, энтропий и энтальпий чистых веществ. Производя термодинамический расчет реакции Мариньяка, В. И. Гуревич, естественно, молчаливо предполагает, что не содержащий магния кальцит под действием раствора $MgCl_2$ скачкообразно превращается в доломит, в котором соотношение $Ca^{\cdot\cdot} : Mg^{\cdot\cdot} = 1 : 1$. На самом деле в природном кальците часть атомов $Ca^{\cdot\cdot}$ обычно изоморфно замещена другими атомами, в частности магния, а в доломите часть $Mg^{\cdot\cdot}$ замещена $Ca^{\cdot\cdot}$ (и другими атомами), т. е. обе эти твердые фазы являются фазами переменного состава (А. Г. Бетехтин, 1960). Например, в современных морских донных отложениях у южного побережья Австралии распространен кальцит состава $(Ca_{0,77}\ Mg_{0,23})CO_3$ и доломит состава $(Ca_{0,56}\ Mg_{0,44})CO_3$ (Skinner, 1963). Функции состояния таких минералов существенно отличаются от таковых для полученных в лаборатории индивидуальных веществ.

Таким образом, пользоваться табличными величинами термодинамических функций индивидуальных веществ для расчета реальных систем, строго говоря, нельзя, а если такие расчеты производятся, то к полученным результатам следует относиться с большой осторожностью. В связи с этим кажется странной поразительная сходимость полученных В. И. Гуревичем путем расчета для идеальных условий величины константы равновесия реакции Мариньяка $\left(r\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}\right)$ с величинами этого коэффициента, наблюдаемых у глубинных рассолов.

Между тем, если предположить, что кальцит состава $CaCO_3$ превращается в доломит состава $CaMg(CO_3)_2$,то произведенный В. И. Гуревичем расчет реакции Мариньяка излишне усложнен и не вполне точен. Использованная им для расчета равновесия величина ΔH° доломит $= 556$ ккал ненадежна в третьей значащей цифре (в соответствии с правилами округления). Вызывает сомнение также принятое значение энтропии доломита. Оно, по всей вероятности, по абсолютной величине больше на 6—8 энтропийных единиц того значения, из которого исходил В. И. Гуревич.

Расчет рассматриваемого равновесия можно произвести точнее и значительно проще, если воспользоваться новым, более надежным значением ΔF°, найденным Гаррелсом и др. (1960).

В этом случае неточность полученного значения ΔF° не превышает 0,2 ккал. Рассмотрим равновесную систему:

$$2CaCO_3 + Mg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + Ca^{\cdot\cdot}. \quad (1)$$

Изменением свободной энергии анионов — Cl' и SO_4'', если в результате реакции они не входят в состав образующихся твердых фаз, можно пренебречь. Поскольку равновесный раствор насыщен относительно $CaCO_3$ и $MgCa(CO_3)_2$, то при температуре 25° С будут удовлетворяться следующие равенства (С. С. Заводнов, 1962, Гаррелс, 1960)

$$L^\circ_{CaCO_3} = a_{Ca^{\cdot\cdot}} a_{CO_3''} = 3{,}84 \cdot 10^{-9}, \quad (2)$$

$$L^\circ_{CaMg(CO_3)_2} = a_{Ca^{\cdot\cdot}} a_{Mg^{\cdot\cdot}} a^2_{CO_3''} = 4{,}68 \cdot 10^{-20}, \quad (3)$$

так как величина $a_{Ca^{\cdot\cdot}}$ в уравнении (2) тождественна $a_{Ca^{\cdot\cdot}}$ в уравнении (3), а $a_{CO_3''(2)} \cong a_{CO_3''(3)}$, то

$$\frac{L^{\circ 2}_{CaCO_3}}{L^\circ_{CaMg(CO_3)_2}} = \frac{a^2_{Ca^{\cdot\cdot}} a^2_{CO_3}}{a_{Ca^{\cdot\cdot}} a_{Mg^{\cdot\cdot}} a^2_{CO_3}} = \frac{a_{Ca^{\cdot\cdot}}}{a_{Mg^{\cdot\cdot}}} = \frac{(3{,}84 \cdot 10^{-9})^2}{4{,}68 \cdot 10^{-20}} = 320.$$

Близкий результат получим, если произведем расчет по другому способу. Согласно сводке В. Латимера (1954)

$\Delta F^\circ_{CaCO_3} = -269\,780$ кал., $\Delta F^\circ_{Ca^{\cdot\cdot}} = -132\,180$ кал. и $\Delta F^\circ_{Mg^{\cdot\cdot}} = -108\,990$ кал., $\Delta F^\circ_{CaMg(CO_3)_2} = -520\,000$ (по Гаррелсу). При расчете можно пользоваться стандартными значениями изобаро-изотермических потенциалов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, поскольку при переходе от стандартного состояния к рассматриваемому ΔF° сходных соединений в первом приближении изменяются на одинаковые величины (М. Х. Карапетьянц, 1953).

ΔF° реакции (1) равно $-520\,000 + (-132\,180) - 2(-269\,780) - (-108\,990) = -3630$ (кал). Отсюда $\lg k \frac{-3630,}{-1364,3} = 2{,}66$ и $k = \frac{m_{Ca^{\cdot\cdot}}}{m_{Mg^{\cdot\cdot}}} = 460$.

Аналогичные результаты получим и в случае, если произведем расчет реакции Мариньяка в том виде, как она записана В. И. Гуревичем: $2CaCO_3 + MgCl_2 \cdot aq \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 \cdot aq$. ΔF° реакции равно $-520{,}00 - 194{,}88 + 2 \cdot 269{,}78 + 171{,}69 = -3{,}63$ ккал, т. е. получили величину ΔF°, совпадающую с величиной ΔF° в реакции (1).

Как и следовало ожидать, мы получили величину константы равновесия (320—460), коренным образом отличающуюся от вычисленной В. И. Гуревичем ($\leqslant 5{,}25$), т. е. ни о какой «близости расчетных и фактических данных величин $r \frac{Ca^{\cdot\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}$ для мета-

морфизованных хлоридных рассолов больших глубин» (1963, стр. 155) не может быть и речи. Подобные расчеты, исходящие из идеализированных условий, носят формальный характер. Решение вопроса упирается в экспериментальную проверку реакции Мариньяка. Необходимо выяснить, может ли эта реакция реализоваться в природных условиях, какова ее скорость и в какой мере она является эффективной в процессе доломитизации известняков.

В настоящее время в области гидрохимии популярностью пользуется аналогичная реакция Курнакова

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

Во многих работах данная реакция фигурирует под названием реакции Мариньяка (Н. М. Страхов). Она часто привлекается для объяснения происхождения хлоридных кальциевых рассолов. Приведенная реакция экспериментально изучалась Г. К. Пельшем и М. Г. Валяшко (1953). Согласно этим исследованиям реакция в растворе протекает столь медленно, что почти весь вносимый в систему бикарбонат кальция успевает разложиться по схеме: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$. Осадок постоянных твердых фаз поэтому состоит из кальцита с небольшой примесью (не более 1—2%) доломита. Поскольку реакция Курнакова является обратимой, то постоянное накопление в растворе ионов кальция будет тормозить доломитообразование. Авторы не указывают, при каких pCO_2 ставились эксперименты, хотя отмечают, что ускорению этой реакции способствует повышенное содержание в среде CO_2. Результаты указанных исследований не дают уверенности в том, что в природных условиях реакция Курнакова играет существенную роль в процессе формирования природных вод.

В сульфатной системе, по данным упомянутых авторов, наряду с основной реакцией метаморфизации $Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + Mg(HCO_3)_2$ в довольно широком диапазоне составов может одновременно протекать и реакция доломитообразования

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightleftarrows \underset{\downarrow}{CaMg(CO_3)_2} + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2CO_2 \uparrow.$$

Это и есть реакция Гайдингера.

В природных условиях протекает и другой процесс, противоположный характеризуемому, — дедоломитизация (раздоломичивание), т. е. изменение доломитов, ведущее к частичному или полному замещению магния кальцием.

При воздействии сульфатно-кальциевых вод на доломит имеет место реакция

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4 \text{ (вода)} = 2CaCO_3 + MgSO_4 \text{ (вода)}.$$

Как видно из реакции, в результате дедоломитизации суль-

фатно-кальциевая вода метаморфизуется в сульфатно-магниевую. Приведенная реакция, по О. К. Янатьевой (1955), может протекать при низких pCO_2. Поскольку ассоциация доломитов с гипсом встречается довольно часто, это явление, сопровождаемое обогащением подземных вод ионами магния, распространено в природе. По Л. В. Пустовалову (1956), одновременное вхождение в состав породы сульфата кальция и доломита неизбежно приводит в будущем к образованию вторичного кальцита, а сульфат магния, как весьма растворимое соединение, при этом вымывается из осадочной породы.

Таким образом, предложенная Гайдингером в 50-х годах прошлого столетия реакция для объяснения генезиса доломитов является обратимой:

$$CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows MgCO_3 \cdot CaCO_3 + CaSO_4.$$

Направление ее регулируется концентрацией $CaSO_4$ или $MgSO_4$ в воде.

Кроме того, как следует из изложенного, направление реакции зависит от величины pCO_2. При высоких значениях последней течение реакции направлено вправо, а при низких — в левую сторону. Какое же направление является преобладающим на современном этапе развития земной коры? На наш взгляд, преобладает процесс раздоломичивания. Это связано, с одной стороны, с более частой встречаемостью в природных водах ассоциации иона сульфатного с ионом кальция ($CaSO_4$), чем с ионом магния ($MgSO_4$), и, с другой стороны, с низким $p\,CO_2$ в современной атмосфере.

С гидрохимической точки зрения представляют интерес явления метасоматоза, связанные с образованием гидрослюд, монтмориллонита, глауконита, бейделлита и других минералов. При этом некоторые катионы растворов, входя в решетку образующихся минералов, необратимо ими поглощаются, что ограничивает их миграционную способность в подземных водах стратисферы и коры выветривания. Значительно меньшая распространенность среди подземных вод магниевых и калиевых разновидностей по сравнению с кальциевыми и натриевыми, возможно, в некоторой степени объясняется отмеченной причиной.

Цеолиты, нерастворимые в воде, способны, взаимодействуя с растворами солей, обмениваться с ними своими катионами. Если минерал анальцим, принадлежащий к группе цеолитов, подвергнуть взаимодействию с хлористым калием, фильтруя его раствор через порошок анальцима, то в фильтрате мы обнаружим присутствие хлористого натрия. Ионы калия в растворе нацело заменяют собой ионы натрия в минерале. Характер реакции виден из следующего равенства (В. А. Сулин, 1935, стр. 73):

$$Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot nH_2O + 2KCl = K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot nH_2O + 2NaCl.$$

Аналогичный процесс происходит при фильтрации кальциевых вод через глауконитовые пески, при этом возникают воды типа I.

Некоторые электролиты могут разлагать силикаты, что сопровождается образованием новых минералов и сопутствующими изменениями в ионном составе воды. Например, хлориды магния оказывают разлагающее влияние на силикат кальция и силикат закисного железа (К. Кейльгак, 1935, стр. 47).

М. С. Кавеев (1955) обрабатывал сильно минерализованной щелочной хлоридно-натриевой водой аргиллиты и глины, содержащие закисное железо. Во всех произведенных им опытах происходило снижение pH раствора, что связано с увеличением в составе воды количества железа, вытесненного из породы растворами хлористого натрия. Результатами своих опытов автор объясняет кислую реакцию (pH в основном 5—6) подземных вод продуктивной толщи девона Татарской АССР и присутствие в них закисного железа и других компонентов. В рассматриваемом случае водовмещающая толща характеризуется сравнительно высоким содержанием железа.

Гудсон и Тальяферто (1925) полагали, что воды хлор-кальциевого типа в некоторых нефтяных месторождениях в Калифорнии образовались именно в результате обмена основаниями между растворами и некоторыми силикатами пород по реакции, отвечающей регенерации пермутита, применяемого для смягчения жестких вод:

$$CaAl_2Si_2O_8 + 2NaCl = Na_2Al_2Si_2O_8 + CaCl_2.$$

Однако более оснований допускать, что приведенная реакция будет протекать справа налево. Из всех солей кремниевой кислоты наибольшая растворимость у силиката натрия. Как известно, при добавлении к раствору силиката натрия («жидкое стекло») хлористого кальция происходит отвердевание раствора. На этом основана силикатизация песков. Реакция взаимодействия раствора $CaCl_2$ с жидким стеклом изображается так (В. А. Приклонский, 1955, стр. 393):

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + CaCl_2 + mH_2O = \underline{nSiO_2(m-1)H_2O} \downarrow + Ca(OH)_2 + 2NaCl.$$

С. А. Дуров (1960) появление хлоридов кальция, магния, натрия в природных водах связывает с действием соляной кислоты на силикаты земной коры. Этот процесс, по автору, в настоящее время совершается в крайне ничтожных размерах, но в докембрии он происходил в грандиозных масштабах, причем особую роль в накоплении хлоридов в Мировом океане сыграли широко распространенные месторождения докембрийских желе-

зистых кварцитов. Окисление закисных соединений железа и гидролиз солей трехвалентного железа сопровождается продуцированием соляной кислоты. С. А. Дуров предложил гипотезу генезиса хлоридных вод вследствие действия растворов хлоридов железа на силикаты $FeCl_2 + Na_2SiO_3 \rightarrow FeSiO_2 + 2NaCl$. При взаимодействии с силикатами кальция или магния воды обогащаются соответственно хлоридами кальция или магния. Кислая реакция, значительная концентрация хлоридов кальция и необычайное содержание железа в некоторых древних глубинных водах как будто согласуется с предложенной гипотезой. С. А. Дуров придает своей гипотезе широкое значение, что, конечно, неверно. Отмеченный автором процесс, по-видимому, в соответствующих конкретных условиях может иметь место и этот процесс можно рассматривать как один из многочисленных возможных источников пополнения Мирового океана хлоридами.

По данным В. Д. Нотарова (1955), в подземных водах Криворожского бассейна содержание ионов хлора с глубиной резко увеличивается. В нижней застойной зоне залегают типичные хлоридные рассолы, которые генетически не связаны с соленосными отложениями. Хлоридные воды обнаружены также в трещинах изверженных пород Садырбайского железорудного месторождения (Казахстан). Однако с позиции С. А. Дурова трудно объяснить высокую минерализацию хлоридных вод, залегающих в железистых кварцитах.

Идя по пути С. А. Дурова, можно было бы предложить ряд гипотетических схем происхождения хлоридно-кальциевых вод. Последние могли возникнуть, скажем, в процессе формирования земной коры при взаимодействии карбидов с водой. Еще Д. И. Менделеев этим взаимодействием объяснил неорганическое происхождение углеводородов (нефти). А. И. Опарин (1958) рассматривает данный процесс как возможный способ возникновения углеводородов на Земле абиогенным путем.

Взаимодействие карбидов с водой можно представить в виде следующей схемы:

$$C_2Ca + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2,$$

$$2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + H_2O.$$

Подобного рода реакциями нельзя объяснить ни регионального распространения хлор-кальциевых рассолов, ни их огромных скоплений в отдельных участках земной коры.

Интенсивное выделение минералов имеет место при смене геохимической обстановки или гидрохимического режима. В соответствии с составом газов, заключенных в подземных водах, выделяются три природных обстановки: окислительная, восстановительная и метаморфическая (А. М. Овчинников, 1958). Для вод первой обстановки характерны азот, кислород, для второй — сероводород, метан, в меньшей мере — азот и углекислота и,

наконец, для третьей — доминирующим газом является углекислота.

В зоне сопряжения двух геохимических обстановок — окислительной и восстановительной — осуществляются изменения в составе вод. Воды зоны окисления, обогащенные теми или иными элементами, попадая в восстановительную среду, осаждают определенные рудные концентрации (сульфиды железа, марганца, меди и др.). Например, восходящие железистые углекислые термы, встречая на пути своего подъема сероводородные воды, могут образовать те или иные сульфиды жильного типа. Следовательно, воды не только растворяют и рассеивают минеральное вещество, но в определенных условиях являются важным фактором его аккумуляции.

Смешение вод, несущих повышенную концентрацию молибдена или фтора, с кальциевыми водами приводит к осаждению этих микроэлементов с образованием повеллита ($CaMoO_4$) и флюорита (CaF_2).

В процессе поднятия вод, насыщенных некоторыми компонентами на глубине, будет происходить выпадение солей из раствора и, следовательно, уменьшение минерализации. Однако в данном случае большее влияние на метаморфизацию состава подземных вод оказывает уменьшение растворимости не вследствие падения давления, а вследствие происходящего при этом выделения газов. При потере водой двуокиси углерода (CO_2) целый ряд минералов, элементы которых ранее удерживались в растворе, начнет отлагаться. Обычно при этом в больших количествах выпадают из раствора углекислые и кремнекислые соли.

Выводы: 1. Гидрогенное минералообразование, сопровождаемое метаморфизацией химического состава сопутствующих ему вод, происходит в результате испарения, смешения вод, взаимодействия воды с породами, смены геохимических обстановок, изменения термодинамических условий, выделения газов и других причин.

2. Морские воды при испарении, концентрируясь и выделяя минералы, метаморфизуются в хлоридные магниевые рассолы. Континентальные поверхностные воды при концентрировании, в зависимости от исходного состава, переживают разнообразные стадии метаморфизации, но в конечном счете чаще всего трансформируются в хлоридные магниево-натриевые рассолы.

3. В грунтовых водах аридной зоны, подверженных испарению, минералообразование является одним из ведущих факторов метаморфизации их состава. Характер метаморфизации в каждом районе имеет свои особенности, в общем же процесс направлен:

$$HCO_3' \rightarrow SO_4'' \rightarrow Cl'.$$

4. В результате диагенеза в донных осадках морей формируются воды с разным составом. Выделяются два типа морских иловых вод: I и IIIб.

5. В результате катагенеза при доломитизации тип IIIб, по-видимому, не образуется. В процессе дедоломитизации сульфатные кальциевые воды могут метаморфизоваться в сульфатные магниевые.

6. В зоне сопряжения двух геохимических обстановок — окислительной и восстановительной — происходит осаждение минералов и соответствующие изменения состава и минерализации подземных вод. Смешение вод, содержащих соли-антагонисты, сопровождается интенсивным минералообразованием.

7. Комбинации компонентов в циркулирующих по горным породам растворах меняются от зоны к зоне в зависимости от температуры и давления или по обоим параметрам вместе. О составе движущихся вод можно судить по новообразованиям минералов и по характеру изменения пород.

8. Изучение ассоциации гидрогенных минералов позволит исследователю восстановить состав прежних вод и наметить схему последовательности его изменения.

7. МАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ (ЮВЕНИЛЬНЫЙ ФАКТОР)

Вопрос о роли магматических процессов в формировании химического состава подземных вод является исключительно сложным. До сих пор подвергается дискуссии проблема существования ювенильных вод.

В 1902 г. Е. Зюсс впервые предложил термин «ювенильные воды» для обозначения вод тех источников, которые поднимаются из недр Земли как последствие вулканической деятельности и впервые попадают на поверхность Земли. Теория Зюсса о вулканических водах стала предметом широкой дискуссии. В 1909 г. Е. Зюсс сам изменил свое мнение следующим образом: ювенильной водой является вода, возникающая при соединении выступающего под очень высоким давлением и очень высокой температурой из недр Земли водорода с кислородом атмосферного воздуха. Однако высокая температура не представляет препятствия для существования воды как таковой в недиссоциированном виде. Диссоциация воды при относительно высокой температуре очень мала и составляет при давлении (Е. Принц и Р. Кампе, 1937)

1 атм. и 1124° С 0,0078%,
1 атм. и 1207° С 0,0189%,
1 атм. и 1288° С . . . . . 0,0340%.

К тому же высокое давление противодействует диссоциации.

Из наиболее ярких противников Зюсса следует назвать Л. Бруна (1911), выдвинувшего тезис «вулкан безводен» (Е. Принц и Р. Кампе, 1937).

По мнению Берга (1927), решение проблемы ювенильной воды может быть достигнуто лишь химико-физическим изучением процесса затвердевания магмы. Этот исследователь считал, что комплексная природа каждого отдельного источника исключает всякую возможность деления на магматогенные и немагматогенные, ювенильные и вадозные в смысле Е. Зюсса. Идея о ювенильных водах была поддержана многими геологами у нас в России (А. П. Герасимов, 1920).

По мнению В. И. Вернадского (1933, стр. 234), «нельзя думать, чтобы горячие источники несли воду только атмосферного происхождения...» «Приходится допустить существование горячих паров воды, поднимающихся снизу и сгущающихся в жидкие массы, немедленно превращаясь в растворы, в более близких к земной поверхности участках планеты. Акратотермы являются проявлением глубинных форм, аналогичных гейзерным скоплениям водяных паров». В то же время В. И. Вернадский отмечал, что нет точного критерия в различении вадозных и ювенильных источников. А. Н. Огильви (1925) на примере изучения Кавказских минеральных вод пришел к заключению, что «в действительности чистые ювенильные источники в природе или совсем не существуют, или существуют только в качестве редких исключений».

По данным зарубежных исследователей, специально занимавшихся в прошлом изучением высокотемпературных источников Иеллостонского национального парка, Национального парка Лассен, Долины десяти тысяч дымов и других, основная роль в формировании терм принадлежит инфильтрационным атмосферным водам. По подсчетам Дау и Аллена (1925), в бедных по дебиту слабоминерализованных горячих источниках в окрестностях вулкана Лассен-пик содержится только 10—15% магматической воды, остальные 85—90% — метеорная вода.

Критический анализ ювенильной теории дан А. М. Овчинниковым (1953), который указывал, что ювенильные воды в современных гидротермах не обнаруживаются, и что в районах молодого вулканизма, несомненно, происходит образование вод, освобождающихся из минералов и горных пород при повышенных температурах, но эти воды следует называть «возрожденными», но не «ювенильными», что многие хлоридные термы генетически связаны «с морским солевым комплексом», а не с магматическими эксгаляциями. Однако в более поздней статье (1961 а) этот автор все же подчеркивает, что «современная гидрогеология не исключает участие магматических процессов в формировании гидротермальных растворов, т. е. не приписывает им просто вадозовое происхождение» (стр. 47).

Проблеме гидротерм много статей посвятил В. В. Иванов. К гидротермам он относит «все горячие воды и пары, как выходящие на поверхность в виде естественных термальных источников и паро-водяных, паровых и газо-паровых струй, так и находящихся в глубоких частях артезианских бассейнов и трещинных систем, характеризующиеся различным составом, минерализацией и температурой (до 200—300 и более °С)» (1960, стр. 446). Согласно автору, современные гидротермы могут формироваться как под воздействием магматических и термометаморфических эксгаляций, обусловленных активными вулканическими очагами, так и без их участия, а именно в условиях нормального геотермического режима (с температурами преимущественно до 100—150° С) при участии газов в основном воздушного и биохимического происхождения.

В специальной статье о термальных водах областей современного вулканизма В. В. Иванов (1961) отмечает, что основные типы термальных растворов для большинства этих областей (Камчатка, Курильские острова, Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.) весьма сходны. Главным источником питания гидротерм областей современного вулканизма служат атмосферные воды. В составе лишь некоторых фумарольных терм допустимо незначительное участие вод магматического и термометаморфического происхождения. Ионно-солевой состав терм формируется в результате сложных геохимических процессов взаимодействия вулканических газов, вод и горных пород.

Согласно В. В. Иванову (1961), в сфере непосредственного воздействия активных вулканических очагов обычно формируется два типа термальных вод: сероводородно-углекислые и азотно-углекислые. Сероводородно-углекислые (фумарольные) термы являются специфическим типом термальных растворов, формирующихся только в массивах активных вулканов под непосредственным воздействием вулканических газов. В этом случае образуются кислые и весьма кислые сульфатно-хлоридные термальные растворы сложного катионного состава с свободным HCl, H_2SO_4, с высокими концентрациями Fe и Al, иногда с высокой общей минерализацией.

Азотно-углекислые термы формируются обычно в глубинных высокотемпературных условиях по периферии активных вулканических очагов, в толщах, сложенных вулканическими и вулканогенно-осадочными породами. Это наиболее высокотемпературные современные термальные растворы (до 200—300° С). Состав этих терм отличается сравнительно низкой минерализацией (до 5 г/л), абсолютным преобладанием среди ионов хлора, весьма незначительным содержанием сульфатов, абсолютным преобладанием среди катионов натрия; высоким содержанием кремнекислоты (до 500—600 г/л).

В. В. Иванов (1964), ссылаясь на имеющиеся данные, утверждает, что во многих случаях из магмы, представляющей собой силикатный раствор с температурой на глубине не менее 1000—1200° С, выделяются газы весьма сложного состава, содержащие галоиды, серу, углерод, водород и ряд других компонентов.

Несколько иных представлений придерживаются вулканологи и геологи специалисты в области рудных месторождений. Последние рассматривают современные гидротермы как производные магматических процессов. В учении о рудных месторождениях в настоящее время доминирует теория магматических вод, т. е. концепция, согласно которой решающее значение в образовании рудных месторождений принадлежит горячим водам, проникающим в верхние слои земной коры из зоны магмы, расположенной в более или менее глубоких недрах Земли. Б. И. Пийп (1937), изучавший Камчатские термы, полагает, что даже в формировании терм в районах с потухшей вулканической деятельностью (Тянь-Шань) значительную роль играют магматические эманации. В результате исследования термальных источников северных цепей Тянь-Шаня мы пришли к выводу, что ни в химическом, ни в газовом составе этих терм нет таких компонентов, которые указывали бы на их ювенильное происхождение (Е. В. Посохов, 1947, 1955а). Очевидно, воздействие ювенильного фактора на формирование подземных вод может проявляться только в районах живой вулканической деятельности.

По данным С. И. Набоко (1959), погружение расплавленной лавы в воду совершенно не увеличивает содержание воды в этой лаве. Этим как будто опровергается мнение о том, что пересыщенные парами воды магмы получают эту избыточную воду путем асимиляции и растворения метеорной воды. Однако в другой статье (1961) этого же автора современные гидротермы в областях активного вулканизма рассматриваются как результат конденсации и растворения в вадозных водах вулканических эксгаляций и обменных реакций этих вод с породами. Наиболее характерными компонентами гидротерм вулканических областей, согласно С. И. Набоко, являются мышьяк, ртуть, сурьма, свинец, олово, молибден, медь, цинк и серебро. Металлы присутствуют в растворах в десятитысячных долях процента (определялись в сухом остатке).

Н. И. Хитаров (1961) различает два вида вод, образующих гидротермальные растворы:

1) воды метеорного происхождения:

а) воды свободного движения различных горизонтов;

б) воды регенерированные, в основном возникающие в результате освобождения вод, захороненных в поровых пространствах осадочного комплекса образований;

2) воды, отделяемые непосредственно от магматического расплава.

В природных условиях это расчленение усложнено наложением и смешением вод различных видов.

Представления о возможном содержании воды в различных магмах покоятся на весьма ограниченных данных. Магматические воды формируются при самых высоких температурах. «Это — воды, в основном, обогащенные многими компонентами и главным образом находящиеся в равновесии с кристаллизующейся массой расплава» (Н. И. Хитаров, 1961, стр. 43). Не указывая каких-либо отличительных признаков магматических вод, цитируемый автор подчеркивает, что и воды артезианские по ряду компонентов (Cl, H_2S и др.) в зонах интенсивного разогрева могут имитировать магматические выделения. Основываясь на реакции Гей-Люссака и Тенарда: $2NaCl+SiO_2+H_2O \rightleftarrows 2HCl+Na_2SiO_3$, в результате которой с ростом температуры даже в условиях повышенного давления может идти образование кислых сред, автор графически показал, что при температуре 400° С и давлении 200 атм. образуется среда с pH 3—4. Кислая среда может исчезнуть в результате взаимодействия с активной вмещающей средой.

Д. Уайт (1957), крупный знаток терм Америки, считает хлоридные натриевые воды основным типом гидротерм районов действующего вулканизма, с которым связано происхождение всех остальных типов термальных вод: хлоридно-сульфатных, кислых сульфатных, гидрокарбонатных.

Гидротермы очагов современного вулканизма отличаются оригинальностью своего состава, что обусловлено особенностями их формирования под влиянием температуры магматических очагов, из которых выделяются обильные сильно нагретые эманации. В настоящее время большинство исследователей склоняется к тому, что гидротермы представляют собой смеси магматической и метеорной воды. В магматической воде значительную часть составляет «возрожденная» или «регенерированная» вода. Однако пропорции, в которых смешиваются эти воды, пока невыяснены; большие надежды в этом отношении возлагаются на изотопные соотношения.

Всеми принимается, что вода и другие летучие компоненты могут быть вынесены из магматических тел в окружающие породы, но относительно их количества согласия нет. Гиллюли (1937) полагает, что средняя гранитная магма содержит около 8% воды, а основные магмы — 4%. Хорошо известные опыты Горансона показывают, что гранитная магма могла в определенных условиях растворять даже 10% воды, и встречаются, хотя и редко, обсидианы, содержащие воду в таких же количествах (У. Файф и др., 1962).

Исходя из разных теоретических предпосылок, некоторыми

советскими исследователями были сделаны попытки определить количество ювенильной воды, выделяемой вулканами. Так, Е. К. Мархинин (1958), основываясь на том, что механизм извержения определяется количеством растворенного в магме водяного пара, произвел подобный расчет для вулкана Безымянного на Камчатке. Взрыв этого вулкана с образованием ювенильного пепла может произойти в том случае, если магма содержит не менее 0,1% ювенильной воды.

Ю. П. Масуренков использовал способ, основанный на изучении пузыристости в магматических породах. «Пузыристость в таких породах, — пишет автор, — свидетельствует о том, что находившаяся в расплаве вода оказалась в избыточном относительно предела растворимости количестве при данных условиях температуры и давления, поэтому она выделялась из расплава в виде пара» (1962, стр. 35). По заключению этого автора, сбрасываемая магматическим расплавом вода вместе с содержащимися в ней компонентами может быть мощным источником гидротермальных проявлений и ассоциирующих с вулканизмом минеральных вод. Допустив, что магматический расплав сбрасывает 1% содержащейся в нем воды, Ю. П. Масуренков нашел, что в пределах Эльбрусской вулканической области, начиная с верхов плиоцена, общее количество выделившейся из магмы воды составило 1 млрд. т.

За последнее время высказываются крайние взгляды на роль ювенильного фактора (В. Ф. Дерпгольц, Л. Н. Капченко), согласно которым огромные массы заключенных в недрах земли хлоридных рассолов типа IIIб имеют не морское происхождение, а являются продуктом магматогенной деятельности.

В. Ф. Дерпгольц (1962, 1962а, 1963) исходит из следующих двух положений: 1) высокого термодинамического градиента между земной поверхностью и ее подкорковой перидотитовой зоной (мантией), где наблюдается избыточное давление и высокие температуры, и 2) проницаемости толщ, слагающих земную кору. При такой ситуации легкие фазы вещества — водные растворы и газы — будут стремиться занять более высокое положение, чем тяжелые. Этот процесс, регулируемый механическим потенциалом, приводит к фильтрации растворов и газов в направлении, обратном направлению действия сил притяжения Земли. Наряду с этим происходит диффузия атомов, ионов или молекул в направлении понижения градиента свободной энергии.

Движение растворов и эксгаляций через земную кору осуществляется медленно, но в аспекте геологического времени приобретает громадные масштабы как в геосинклинальных, так и в платформенных областях, как под материками, так и под океанами. Этим обстоятельством В. Ф. Дерпгольц объясняет факт повсеместного нахождения на больших глубинах идентич-

ных по своему составу хлоридных натриевых соленых и рассольных вод с большим содержанием брома и кальция.

Изложенная концепция построена на чисто логических доказательствах и поэтому носит умозрительный характер. Она менее обоснована, чем гипотеза морского происхождения глубинных рассолов.

Л. Н. Капченко исходит из других предпосылок. По его мнению, доказательством магматического происхождения глубинных рассолов является подтверждаемая огромным фактическим материалом близость состава рассолов «с одной стороны, к современным глубинным высокоминерализованным гидротермам вулканических районов, а с другой — к древним гидротермам, запечатанным в жидких включениях минералов» (Л. Н. Капченко, 1962, стр. 96).

В своих рассуждениях Л. Н. Капченко использует метод аналогии и сопоставления. Он сравнивает состав вулканических эксгаляций, гидротерм, жидких включений в минералах с составом подземных рассолов. Вывод автора о сходстве составов конденсатов вулканических газов и глубинных хлоридных кальциево-натриевых рассолов представляется довольно произвольным. Вряд ли на основании единичных данных о содержании в конденсатах газа вулкана йода и брома можно делать такое широкое обобщение.

Л. Н. Капченко обнаруживает «многие черты сходства» в химическом и газовом составе глубинных гидротерм очагов современного вулканизма и рассолов глубоких частей артезианских бассейнов. Но, как следует из его же данных, состав этих гидротерм хлоридный натриевый, т. е. типичный для рассолов выщелачивания, поэтому современные гидротермы нельзя считать аналогами широко распространенных хлоридных натриево-кальциевых рассолов. Только некоторые из них могут иметь сходство с рассолами названного состава.

В качестве одного из доказательств автор привлекает состав жидких включений, аналогов глубинных гидротерм, в минералах. Преобладающим компонентом является хлористый натрий, а вообще состав жидких включений по данным, приводимым в статье Л. Н. Капченко, довольно разнообразен. Конечно, и здесь могут быть найдены разновидности, более или менее близкие по составу к хлоридным натриево-кальциевым рассолам.

Основываясь на весьма сомнительной аналогии современных гидротерм и глубинных рассолов и подчеркивая при этом невыясненность происхождения последних, Л. Н. Капченко приходит к заключению, что глубинные рассолы являются продуктом магматогенной деятельности. Можно вполне согласиться с утверждением Л. Н. Капченко, что миграция гидротермальных магматогенных растворов в специфической геологической обстановке приводит к их скоплениям. Тем не менее подобные скопле-

ния могут иметь только узко локальный характер. На отдельных участках артезианских бассейнов в результате магматической деятельности, очевидно, происходит изменение состава глубинных вод и обогащение их некоторыми компонентами. Миленко Булиан (1955), изучавший влияние вулканизма на состав воды морей, пришел к выводу, что при условии отсутствия других факторов, изменяющих соленость, воздействие подводного вулканизма может заметно отразиться на составе морской воды. За счет подводного вулканизма отдельные участки древних морей и водоемов иногда обогащались ценными элементами, которые захватывались осадками в процессе седиментации.

Согласно Н. М. Страхову, единственным возможным путем обогащения глубоководных океанических илов Mo, Mn, Cu и другими малыми элементами является внос их эксгаляциями и гидротермами подводных вулканов (1962, стр. 19).

М. С. Гуревич (1961) поставил перед собой задачу обобщить имеющиеся в литературе данные о химическом составе водных включений в минералах для суждения о гидротермальном этапе формирования состава подземных вод. Эти жидкие включения современная минералотермометрия рассматривает как гидротермальные растворы. Допускается возможность заполнения включений подземными водами, непосредственно не связанными с проявлением магматизма. Ссылаясь на ряд исследователей, М. С. Гуревич пишет: «основной вывод, который вытекает из рассмотрения совокупности данных о составе и температуре заполнения жидких включений в минералах, заключается в том, что с гидротермальным процессом, сопровождающим интрузии магмы, связано не только образование рудных жил, но и проникновение в верхнюю часть разреза земной коры большого количества сильно концентрированных растворов, несомненно оказавших мощное воздействие на формирование подземных вод литосферы» (стр. 177).

М. С. Гуревичем изложена обобщающая характеристика химического состава водных включений. Растворы, заключенные в минералах, обладают концентрацией от 4,5—5 до 37% весовых и выше. В подавляющем количестве случаев в их составе превалирует хлористый натрий и в некоторых минералах, например, исландском шпате, хлористый кальций. Вообще же может быть выделено не менее 10 типов растворов включений, различных по своему химическому составу. Преобладающим и наиболее широко распространенным газом, сопровождающим водные включения, является углекислота, находящаяся как в свободном, так и в растворенном состоянии.

Роль ювенильного фактора в формировании природных вод на разных этапах развития земной коры, очевидно, была различной. На самом раннем этапе основным источником образования гидросферы и растворенных в ней веществ несомненно

являлись магматические процессы. Согласно А. П. Виноградову (1959), главные анионы — Cl', SO_4'', Br', F' — солевой массы воды океана не могли быть продуктом выветривания горных пород из-за малого содержания их в этих породах. Они выносились на поверхность Земли в результате непрерывной вулканической и интрузивной деятельности. Источником же главных катионов воды океана были разрушающиеся твердые горные породы. Единственным источником H_2O на поверхности Земли могли быть породы мантии. Дегазация мантии — основная причина образования состава атмосферы и океана (А. П. Виноградов, 1959).

Аналогичную мысль высказывает Н. М. Страхов: «В самом начале геологической истории, когда за счет дегазации верхней мантии формировались гидросфера и атмосфера, вулканические явления на поверхности литосферы были весьма активны и повсеместны» (1962, стр. 13).

Из изложенного следует, что все природные воды прошли через этап первичного ювенильного происхождения и лишь в процессе участия в общем круговороте претерпели последующие количественные и качественные изменения своего состава. Как отмечает А. П. Виноградов (1959), в настоящее время нет возможности определять непосредственно в любом источнике воды, поднимающейся на поверхность Земли, пай ювенильной воды.

Трудность решения вопроса о роли ювенильных вод в формировании подземных вод заключается в том, что в настоящее время в нашем распоряжении нет каких-либо критериев, позволяющих отличить ювенильную воду от вадозной. Точно также невозможно отличить компоненты химического состава подземных вод магматического происхождения от компонентов, поступивших из горных пород, и от компонентов морского происхождения. Все упомянутые выше характерные элементы вулканических областей могут быт обнаружены в водах, не связанных с магматизмом. Большие надежды в этом отношении возлагаются на изучение изотопного состава вод и растворенных в них ионов. Однако при интерпретации данных изотопного состава, как показывает имеющийся опыт, вряд ли всегда удастся получить однозначное решение.

Ювенильный фактор обычно привлекается в тех случаях, когда магматическое происхождение тех или иных химических компонентов представляется наиболее вероятным, хотя при этом возможность другого толкования совсем не исключается. Например, в вопросе о первоисточнике бора в кунгурских отложениях Прикаспия сформировались две точки зрения. По мнению одних исследователей, бор имеет ювенильное происхождение, по мнению других — морское. Можно привести немало подобных примеров из области учения о месторождениях полезных ископаемых.

Исходя из положения о доминирующей роли магматических процессов в формировании природных вод в самом начале геологической истории, мы должны признать, что состав вод первичного океана резко отличался от состава современного. Очевидно, и древние эпиконтинентальные моря за время своего длительного существования интенсивно обогащались компонентами, выделяемыми вулканами. Этим и можно объяснить своеобразный химический состав глубинных подземных рассолов, отражающих состав древних морей.

Эти рассолы, будучи высокопроцентно ювенильными, прежде чем попасть в земную кору, пережили стадию пребывания в морских бассейнах, где и приобрели высокую минерализацию. Выпадение из них солей привело к обогащению наиболее растворимыми хлоридами кальция (Восточная Сибирь).

Глава V

ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К гидрогеологическим факторам относятся гидродинамический и палеогидрогеологический. Они обычно кладутся в основу интерпретации минерализации и химического состава подземных, и в особенности глубинных, вод.

1. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Ведущая роль динамики в образовании запасов подземных вод не вызывает каких-либо разногласий. Более сложной и менее изученной представляется роль динамики в формировании минерализации и химического состава вод. Нередко в гидрогеологических отчетах и в научных сообщениях влияние фактора динамики на химизм вод трактуется слишком упрощенно. Низкую минерализацию вод того или иного горизонта обычно просто объясняют интенсивным водообменом, высокую же минерализацию, наоборот, — застойными условиями. Противоречивые взгляды высказываются на роль динамики в образовании вертикальных гидрохимических зон. Много споров возникает о характере гидродинамического режима глубинных рассолов. Приведем относящиеся к данному вопросу высказывания и основные положения некоторых авторов.

В. И. Вернадский подчеркивал, что только близкие к поверхности воды связаны с базисом эрозии, прочие пластовые воды им не затронуты, глубокие части пластовых вод стоячи, неподвижны. «Чем глубже, тем пластовые воды становятся менее подвижными, — писал В. И. Вернадский, — и их режим подчиняется всем геологическим явлениям, доходящим до нас из земных глубин...» (1933, стр. 62). Б. Л. Личков (1933) установил две гидродинамические зоны. Верхняя зона ограничивается глубиной эрозионного вреза местной гидрографической сети и отражает зональное влияние поверхностных факторов. Нижняя

зона, ее химический состав зависят от общих физико-географических и геологических условий, а по отношению к ландшафту и климату она азональна. Ф. А. Макаренко (1937) впервые выявил в водоносных мульдах три зоны с различным водообменом. Формирование их, по автору, обусловлено наличием двух уровней эрозии и дренирования: 1) местного речного уровня и 2) уровня моря. Первая зона совпадает с верхней зоной Б. Л. Личкова, вторая зона считается до уровня моря, третья — ниже уровня моря. Автор полагает, что полное возобновление вод в верхней зоне исчисляется днями, в средней — сезонами, в нижней — тысячелетиями. Эти сроки возобновления, особенно для нижней зоны, сильно преуменьшены. Л. С. Балашов (1960), полемизируя с Ф. А. Макаренко, приводит расчет возобновляемости вод Сурхан-Дарьинского артезианского бассейна, существующего с верхнего неогена. Если исходить из скоростей водообмена, приводимых в работах Макаренко, то окажется, что с верхнего неогена до наших дней артезианская структура названного бассейна промывалась 30 000 раз. При таком кругообороте вод в породах не только не осталось бы нефтяных и газовых месторождений, которые там имеются, но и следа рассолов и растворимых солей.

Другое представление о типах миграции вод и уменьшении скорости движения с глубиной (одновременно с уменьшением пористости пород) дано в схеме Г. А. Максимовича (1943). Он выделяет воды палеоэпигенетические и сингенетические с условной скоростью движения 1 м в миллион лет, тогда как грунтовые воды, по его определению, движутся со скоростью 3—30 м в сутки. Скорости фильтрации грунтовых вод, вычисленные по формуле Дарси, во много раз меньше указанных.

В. А. Сулин в своих работах наглядно продемонстрировал зависимость минерализации и химического состава подземных вод от их режима. В зоне отсутствия водообмена с поверхностью воды хлор-магниевого типа (тип IIIа) «преобразуются в воды, несущие в своем составе новый компонент — хлорид кальция» (1948, стр. 40), т. е. в тип IIIб (хлор-кальциевый). В. А. Сулиным предложены схемы метаморфизации подземных вод в ходе их опреснения или засоления. То и другое может происходить под влиянием изменения гидродинамических условий водоносного горизонта. Положения В. А. Сулина получили свое развитие в работах М. А. Гатальского и В. А. Кротовой и широко применяются в области нефтяной гидрогеологии.

Большое значение фактору динамичности подземных вод при анализе гидрогеологических условий и гидрохимических особенностей водоносных горизонтов придает Н. К. Игнатович (1948, 1950). Им выделены три характерные зоны водообмена — зона активного водообмена, затрудненного водообмена и застойного водного режима. Автор считает, что с этими зонами связаны

свои особые гидрохимические показатели. Например, соленосная лагунная толща при залегании в структурных условиях, благоприятствующих циркуляции воды, может быть выщелочена и давать до определенной, иногда значительной глубины пресные воды. Или, скажем, известняки карбона, образовавшиеся в морских бассейнах нормальной солености, могут быть коллекторами не свойственных им рассолов, если они залегают в слабо проточной депрессии между пермскими и девонскими отложениями, содержащими минерализованную воду. Самая благоприятная обстановка для образования высококонцентрированных рассолов создается на участках наиболее глубокого погружения засоленных пород, удаленных от области опреснения и характеризующихся стабильным гидродинамическим и гидрохимическим режимом.

Для зоны активного водообмена типична окислительная обстановка, для зоны затрудненного водообмена — нейтральная и переходная к восстановительной, для зоны застойного водного режима — восстановительная.

При объяснении происхождения гидродинамических зон Н. К. Игнатович, кроме характеристики проточности геологической структуры, принимал во внимание тектонику и геологическое строение в целом. Выделенные этим автором гидродинамические зоны вообще не совпадают с гидрохимическими зонами, так как формирование гидрохимической зональности может быть обусловлено помимо указанных рядом других факторов. В области избыточного увлажнения гидродинамические зоны шире, а недостаточного увлажнения уже, чем гидрохимические зоны.

Идеи Н. К. Игнатовича прочно вошли в область гидрогеологии. Однако в некоторых работах мы встречаем искаженное представление о значении фактора динамики. Такова работа И. И. Чеботарева (1955). Основным лейтмотивом его обширной статьи является тезис о том, что вариации солености природных вод в коре выветривания являются функцией динамики подземного потока, определяемой прежде всего величиной напорного градиента. Это суждение автор иллюстрирует таблицами, показывающими увеличение солености воды с уменьшением градиента. Им предложены гидрохимические критерии (коэффициенты водообмена) для оценки интенсивности водообмена в подземных резервуарах.

Увеличение концентрации солей в подземных водах с глубиной И. И. Чеботарев связывает исключительно с ухудшением условий дренажа и с замедленной циркуляцией воды. Застойность он считает главной причиной обогащения вод солями. Подобное толкование роли динамики в рассматриваемом процессе не имеет под собой реальной базы. Как будет сказано ниже, прямая зависимость минерализации подземных вод от их

динамики прослеживается только в определенной гидрохимической обстановке. Застойность же способствует сохранению высокой минерализации вод, но не может служить источником обогащения вод солями.

Другие авторы недооценивают значение динамики в формировании состава вод. Так, по мнению К. В. Филатова, «гидродинамический фактор, как и фактор геологический, климатический и другие, пространственно ограничен и свое решающее воздействие на генезис подземных вод оказывает в первом, верхнем поясе подземных вод, т. е. до наинизшего эрозионного вреза данного региона. В нижнем поясе перемещение водного раствора в целом становится незначительным» (1956, стр. 107—108). В действительности же влияние дрен распространяется намного ниже их уровня и в соответствующих условиях возникает интенсивный подземный сток на несколько сот метров ниже уровня моря (например, в Днепровско-Донецкой впадине).

В другой статье К. В. Филатов (1960) полностью отрицает значение степени водообмена в образовании вертикальных гидрохимических зон. Динамика, по его утверждению, не создает, а разрушает зональность.

Причины возникновения зональности разнообразны. Вертикальная зональность может появляться в различной обстановке и различных условиях (Е. В. Посохов, 1963, 1964). На определенном этапе развития гидрогеологической структуры действием фактора динамики может быть создана ярко выраженная гидрохимическая зональность, которая в дальнейшем этим же фактором уничтожается.

М. А. Гатальский посвящает фактору динамики специальную статью (1856). Он считает, что рассолы глубоких горизонтов палеозоя Русской платформы находятся в движении. По его данным, на глубине 400—600 м рассолы имеют сравнительно небольшую минерализацию (30—80 г/л). С увеличением глубины до 700—1200 м минерализация возрастает до 150—250 г/л. Дальнейшее концентрирование рассолов с глубиной происходит медленно, что, по автору, указывает на резкое возрастание застойности вод на этой глубине. В более поздней статье (1960) М. А. Гатальский рассматривает химический состав подземных вод как следствие главным образом гидродинамических условий, которые в свою очередь создаются структурными, литологическими, гипсометрическими и другими факторами.

А. Н. Козин (1959) подтверждает тесную связь состава и минерализации пластовых вод с их динамикой. По его данным, границы зон, проводимых по гидродинамическому признаку, не совпадают с границами зон, выделяемых по гидрохимическим показателям. Согласно Н. К. Игнатовичу, для платформенных условий нижняя граница второй гидродинамической зоны проходит на глубине 500—600 м. А. Н. Козин проводит нижнюю

границу второй гидрохимической зоны, выделенной по содержанию сероводорода в пластовых водах Куйбышевского Поволжья, на глубине 1200—2000 м. Он утверждает, что положение границ гидрохимических зон определяется наличием в разрезе надежных и достаточно выдержанных водоупорных горизонтов. Четкость проявления вертикальной зональности зависит от процессов вертикальной миграции воды, которая имеет два противоположных направления. Воды глубоких горизонтов, обладая большим статическим напором, стремятся мигрировать снизу вверх до зоны интенсивного обмена, замещаясь менее минерализованными водами лежащих выше горизонтов.

И. Г. Киссин (1960) указывает, что в водоносных горизонтах мезозоя равнинных районов Восточного Предкавказья величина напора возрастает с углублением в более древние слои мезозоя. Причина этого явления заключается в гипсометрическом положении различных по возрасту толщ мезозоя в зоне выходов вдоль северного склона Кавказа. Подобное соотношение напоров в горизонтах разного возраста, как пишет Киссин, обусловливает тенденцию к восходящей миграции вод, которая проявляется на участках, где водоносные горизонты перекрыты менее водоупорными слоями, или по тектоническим трещинам.

В. А. Кротова сообщает: «Если сравнивать уровни подземных вод по всем горизонтам в одной и той же точке, то в большинстве случаев воды нижележащих горизонтов имеют более высокие уровни, чем воды вышележащие» (1957, стр. 48).

Е. А. Барс (1958), ссылаясь на выводы Е. С. Гавриленко, указывает на возможность влияния газового фактора в тех случаях, когда поднятие глубинных рассолов нельзя объяснить разностью напоров.

Диаметрально противоположное мнение о взаимоотношении напоров верхних и нижних горизонтов высказано в монографии М. Е. Альтовского с соавторами (1958, стр. 48): «каждый вышележащий пласт имеет больший напор, чем нижележащий, т. е. в большинстве случаев возможна только миграция сверху вниз, а не обратно. Такое распределение гидростатических напоров может существенно измениться только в периоды тектонических движений».

Отмеченные противоречивые мнения объясняются, очевидно, склонностью некоторых авторов на базе своих ограниченных исследований делать слишком широкие обобщения. Следует подчеркнуть, что превышение напоров нижележащих над напорами вышележащих горизонтов еще не говорит о существовании восходящего движения рассолов. Чтобы накопленная потенциальная энергия рассолов перешла в кинетическую, необходимы соответствующие условия.

Проследим сначала влияние динамики на химию вод поверхностных водоемов, в которых гидрохимические процессы

лучше изучены. Более близкими аналогами по водному режиму к подземным водоносным горизонтам, в особенности к артезианским бассейнам, являются озера. В зависимости от водного баланса различают три вида озер: бессточные, сточные и временно сточные (М. А. Великанов, 1948). Согласно О. А. Алекину (1953), химический состав вод поверхностных водоемов зависит от физико-географических условий места их нахождения. Однако в аридных климатических условиях можно встретить озера с различной степенью засоления — от пресных до самосадочных. Главной причиной такого различия является интенсивность водообмена в озерах, т. е. их гидродинамические условия.

Длительное пребывание воды в озере при наличии испарения способствует повышению ее минерализации. Повышение минерализации в свою очередь влечет за собой ряд процессов, изменяющих состав воды. Ведущая роль при этом принадлежит минералообразованию. В результате выпадения солей из воды озера химический состав ее радикально меняется. Озеро, имеющее сток, не подвергается засолению. В озере с периодическим стоком часть солей, вносимых притоком, выносится. Однако, как пишет О. А. Алекин (1953), непрерывного накопления солей в таком озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и величина минерализации стока из него; в результате в системе приток — озеро — сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая будет выше минерализации притоков.

В бессточном озере осуществляется постоянное накопление солей, правда, до известного предела. По мере засоления озера и превращения его в самосадочное усиливается развевание солей ветром. Наступает стадия устойчивого водно-солевого баланса: соли, приносимые в озеро притоками, выносятся из него ветром. Подобное состояние солевого равновесия наблюдается также в соляных несамосадочных озерах, для которых характерны большие амплитуды колебания уровней воды и резкие изменения минерализации ее (Е. В. Посохов, 1955).

Соляные озера распространены в областях с засушливым климатом, но как исключение встречаются и в районах достаточного увлажнения, где их появление обусловлено присутствием в недрах залежей соли.

Изменяя гидродинамические условия озера, можно вызвать опреснение или засоление озера или отдельных его частей. На этом основывалась выдвинутая нами идея опреснения западной части оз. Балхаш (Е. В. Посохов, 1946).

Влияние динамики поверхностных вод на их минерализацию наглядно прослеживается на примере системы озер, располагающихся цепочкообразно в пределах одной какой-нибудь долины. Здесь можно наблюдать ряд последовательных озер от

сточных до бессточных. Этим объясняется пестрота минерализации и химического состава вод, наполняющих подобные водоемы. В сухих степях и пустынях многие реки летом в низовьях пересыхают, при этом сохраняются лишь отдельные изолированные друг от друга плесы, содержащие воду различной минерализации. Можно встретить плесы с совершенно пресной водой, что объясняется их подземной проточностью. Такие плесы представляют собой обнажения зеркала аллювиальных вод. Испарение почти не влияет на минерализацию вод крупных рек, транзитом пересекающих зону пустынь.

Таким образом, в аридном климате с его высокой испаряемостью роль фактора динамики в формировании минерализации поверхностных вод представляется совершенно четкой. Она выражается в том, что, чем слабее водообмен, тем, при прочих равных условиях, вода будет больше насыщена солями. В полярном климате действует другой фактор — вымораживание. Его влияние аналогично испарению. При слабом водообмене вымораживание растворителя приводит к увеличению минерализации природного раствора. В условиях избыточного увлажнения речные и озерные воды, как правило, имеют низкую минерализацию. Даже в относительно застойных водах болот накапливаются не соли, а органическое вещество. Конечно, каждой реке или озеру присуща своя гидрохимическая индивидуальность, определяемая литологией пород, слагающих область питания. Любопытно отметить особенность гидрохимии крупных рек: ввиду значительной ширины таких рек воды впадающих в них притоков очень медленно перемешиваются, что создает неоднородность состава вод по ширине реки. Так, например, реки Кама и Ока после впадения в Волгу раздельно несут свои воды вплоть до Куйбышевского водохранилища (А. А. Зенин, 1961).

Грунтовые воды тоже подвержены испарению, хотя в меньшей степени, чем поверхностные, и поэтому изложенный выше вывод применим и к ним. Вследствие неодинаковой проницаемости водоносных пород грунтовые воды движутся с различной скоростью, а местами приобретают даже застойный характер. В районах с высокой испаряемостью это может быть причиной различной минерализации вод одного и того же грунтового потока. Нередко близко расположенные скважины вскрывают в аллювиальных отложениях воду резко различную по минерализации, так как одна скважина попадает на участок, сложенный крупнозернистым материалом, где водообмен протекает быстро, а другая скважина вскрывает тонкозернистый материал с очень низкой водопроницаемостью. В холодном климате подобную дифференциацию минерализации вод могут вызвать явления промораживания грунтового водоносного горизонта.

Ведущую роль в формировании минерализации грунтовых

вод все же следует отвести процессам выщелачивания и растворения. Поэтому и различия в их минерализации и составе чаще всего обусловлены литологическими особенностями водовмещающих слоев. Именно в хорошо растворимых соленосных и гипсоносных породах формируются соленые воды сульфатно-хлоридного класса, в плохо растворимых породах (граниты, песчаники, сланцы, известняки, доломиты и пр.) — пресные воды гидрокарбонатного класса. Однако в эту элементарную закономерность фактор динамики вносит свои коррективы. В пределах первого от поверхности водоносного горизонта соленосные и гипсоносные отложения, представляющие собой наследие предыдущих аридных эпох, не могут сохраняться сколько-нибудь длительное время. Оказавшись в зоне влияния грунтовых вод и в условиях интенсивного водообмена, растворимые породы быстро разрушаются и выносятся. Во избежание быть неверно понятым, сделаем оговорку. В некоторых местностях соли залегают на глубине всего нескольких метров от поверхности и, омываясь грунтовыми водами, как будто не подвергаются заметному выщелачиванию. Наблюдения показывают (Г. В. Короткевич, 1961), что такое явление может иметь место только при малых гидравлических уклонах грунтового потока, при этом верхние воды находятся в движении, сохраняя свой пресный характер, а слой рассолов на поверхности соляного тела остается практически неподвижным. По существу здесь образуются две зоны — интенсивного и замедленного водообмена.

Воды постоянно действующих грунтовых потоков с местным питанием, как правило, будут иметь слабую минерализацию. Причину же высокой минерализации грунтовых вод с интенсивным водообменом следует искать не в составе пород данного водоносного горизонта, а в условиях его питания. Сам по себе слабый водообмен при отсутствии испарения или растворимых солей в породах водоносного горизонта не может явиться причиной засоления грунтовых вод.

Находясь под непосредственным воздействием атмосферных явлений, грунтовые воды отличаются высокой динамичностью и непостоянством своего режима, которое наиболее резко проявляется при неустойчивом климате: в засушливые периоды происходит засоление грунтовых вод, а во влажные — их рассоление. В том и другом случаях химический состав грунтовых вод коренным образом метаморфизуется.

Умеренно минерализованные грунтовые и поверхностные воды относятся обычно к типу II. Возьмем такой состав за исходный и посмотрим, какие преобразования могут произойти в подобной грунтовой воде при условии ее прогрессивного засоления. До начала рассматриваемого процесса вода находилась в состоянии равновесия с вмещающими ее породами,

С увеличением минерализации и соответственно концентрации некоторых катионов равновесие нарушается, что выражается в реакциях катионного обмена между водой и породой. Начавшийся процесс будет осложняться выпадением минералов из раствора (кальцит, гипс и другие). Первая стадия метаморфизации при указанном исходном составе воды чаще всего знаменуется исчезновением сульфата натрия и появлением в растворе хлоридов магния, в результате чего тип II трансформируется в тип IIIа. При дальнейшем засолении может наступить следующая, последняя, стадия метаморфизации химического состава воды, выражающаяся в появлении в растворе хлоридов кальция и в превращении типа IIIа в тип IIIб.

Описанный ход метаморфизации М. Г. Валяшко (1939) называет прямым, причем за начальную стадию метаморфизации принимается тип I. Надо отметить, что прямая метаморфизация химического состава воды может осуществляться до конца только в специфической обстановке, а именно в обладающих большой емкостью обмена, богатых коллоидами породах, содержащих в поглощенном комплексе ионы кальция. В химически пассивных водоносных породах (кварцевые пески) при любой стадии засоления начальный тип воды может сохраняться. И только после выпадения сульфата натрия и хлоридов натрия в осадок тип II перейдет в тип IIIа. Образование же типа IIIб в мало активных породах путем метаморфизации вообще исключается.

При рассолении изменение состава грунтовых вод может совершаться в обратном порядке (обратная метаморфизация, по М. Г. Валяшко), т. е. тип IIIб → тип IIIа → тип II → тип I. Если для примера опять возьмем грунтовую воду типа II, то в процессе опреснения ее в соответствующей среде будет протекать реакция катионного обмена по схеме: $Ca(HCO_3)_2$ (вода) + $+2Na^{\cdot}$ (поглощенный комплекс) $\rightarrow 2NaHCO_3$ (вода) $+Ca^{\cdot\cdot}$ (поглощенный комплекс), в результате которой тип II воды метаморфизуется в тип I. Таким образом, появление соды в грунтовых водах можно рассматривать как показатель далеко зашедшего процесса их опреснения вследствие изменения гидродинамических условий. Содовые воды часто возникают на участках выщелачивания и промыва пород и почв. Генезис подобных вод может быть и совершенно иным.

Коренные преобразования состава воды в процессе засоления и рассоления происходят в глинах. Согласно Н. П. Затенацкой (1961), изучавшей химический состав вод, отжатых из глинистых (водоупорных) пород, на участках выщелачивания и рассоления минерализация поровых вод в глинистых породах (выжимок) 0,6—5,8 г/л. Состав вод варьирует от гидрокарбонатно-натриевых через сульфатно-натриевые до хлоридно-

натриевых, коэффициент $\frac{Na^{\cdot}}{Cl^{\prime}}$ — от 0,9 до 1,0, т. е. это будут воды типов I и II. На участках же засоления минерализация поровых вод глинистых пород составляет 13—50 г/л., возрастая снизу вверх. Состав их характеризуется присутствием $MgCl_2$ и $CaCl_2$, коэффициент $\frac{Na^{\cdot}}{Cl^{\prime}}$ равняется 0,40—0,57. Из таблиц, приводимых в статье Н. П. Затенацкой, видно, что это воды типа IIIа (хлор-магниевые) и типа IIIб (хлор-кальциевые). Содержание $CaCl_2$ в одном случае достигает 30% экв., обычно же значительно меньше. В поглощенном комплексе глин присутствует кальций.

Как видно из сказанного, грунтовые воды чутко реагируют на всякие изменения гидродинамических условий. Своеобразной природной лабораторией, в которой весьма четко прослеживаются взаимопереходы одних гидрохимических типов грунтовых вод в другие под влиянием чередующихся процессов засоления и рассоления, являются массивы орошаемых земель и сопредельных с ними участков. Периодические поливы вызывают здесь повышение уровня, увеличение скорости фильтрации и опреснение грунтовых вод. Между поливами наблюдается обратное явление: спад уровня, уменьшение скорости фильтрации и засоление грунтовых вод.

Анализ характера распределения и чередования типов грунтовых вод по площади, очевидно, даст нам возможность вынести достаточно достоверное суждение о направленности гидрохимических процессов на той или иной территории. Причина усиления или ослабления водообмена в водоносных горизонтах не всегда заключается в количестве выпадающих атмосферных осадков. Нередко перемена водного режима обусловливается поднятиями или опусканиями поверхности земли, колебаниями базиса эрозии. Стало быть, гидрохимические данные в отдельных случаях окажут пользу при решении вопроса об изменении ритма и направленности тектонических движений.

Перейдем теперь к выяснению роли динамики в формировании химического состава более глубоко залегающих горизонтов подземных вод. Чем глубже залегает водоносный горизонт, тем, в общем, устойчивее его режим и более постоянны минерализация и химический состав его вод. Величина испарения с глубиной резко падает. Как показывают наблюдения, реальное значение испарение имеет только для самого верхнего горизонта с открытой поверхностью. Для упрощения рассматриваемого вопроса допустим, что формирование ионно-солевого состава воды данного водоносного горизонта происходит путем растворения пород, слагающих горизонт. Других источников поступления солей нет. При таком допущении минерализация воды будет определяться соотношением между скоростью растворения и интенсивностью выноса продуктов растворения. В слабо раство-

римых породах даже при медленном движении очевидно сформируются воды невысокой минерализации и ускорение или замедление движения вряд ли вызовет какие-либо существенные изменения в минерализации. Как известно, под большими скоростями движения подземных вод (имеются в виду не закарстованные водоносные горизонты, в которых порой возникает турбулентное движение) понимаются обычно скорости, исчисляемые первыми единицами метров в сутки. Протяженность водоносных горизонтов исчисляется десятками и сотнями километров. Стало быть, и при интенсивной циркуляции срок пребывания воды вполне достаточен для наступления равновесия вода $\rightleftarrows$ порода.

Наличие в породах включений легко растворимых минералов (галита, мирабилита, гипса) способствует образованию вод высокой минерализации. При медленном движении здесь могут сформироваться рассолы. В этом случае при ускорении фильтрации вод в результате неоднократно повторяющегося водообмена, произойдет прогрессивное падение минерализации вод и изменение их химического состава до наступления нового равновесия между водой и породой. Процесс рассоления подобных толщ совершается геологически длительное время. Важнейшим фактором, оказывающим влияние на минерализацию подземных вод, является темп водообмена. В горноскладчатых областях он в несколько раз больше, чем в платформах.

Вскрывая роль фактора динамики в минерализации подземных вод, следует принимать во внимание и характер среды, в которой находятся воды. Утверждение, что минерализация подземных вод находится в прямой зависимости от их динамики, справедливо не во всех случаях. Оно предполагает наличие в водоносном горизонте первичных растворимых солей в твердой или жидкой фазах. Чаще всего эти соли имеют морское происхождение. В подобной обстановке динамика действительно целиком определяет минерализацию воды. В условиях застойности соли вновь не создаются, а перераспределяются между жидкой и твердой фазами или сформировавшиеся ранее высокоминерализованные воды лучше сохраняются от опреснения. Сама по себе застойность, при условии полной изоляции подземных вод, не вызывает повышения их минерализации. Наоборот, воды движущиеся имеют больше шансов обогатиться солями, чем воды неподвижные.

Поскольку в реальных условиях водоносные горизонты редко бывают полностью изолированными, то источники накопления в них солей могут находиться за пределами водоносных горизонтов. Например, соли могут поступать из подстилающих и покрывающих водоносные горизонты водоупорных пород путем диффузионного перемещения или из магматических очагов в виде

гидротермальных растворов. При этом застойные условия способствуют аккумуляции солей в подземных водах.

В ходе засоления и рассоления подземных вод при соответствующих условиях может происходить коренная метаморфизация их химического состава, аналогичная описанной выше метаморфизации грунтовых вод. Однако с глубиной интенсивность метаморфизации по всем признакам резко падает. По мере уплотнения осадка и постепенного превращения его в горную породу происходят существенные изменения в коллоидно-химических системах. Благодаря самопроизвольному старению коллоидов породы из активных превращаются в химически пассивные. На больших глубинах химический состав вод становится более устойчивым. Особое значение в преобразовании химического состава вод здесь приобретают процессы смешения при вытеснении одних вод другими.

С глубиной замедляются скорости фильтрации подземной воды и гидродинамический режим становится все более устойчивым. Главными факторами периодического нарушения режима подземных вод являются изменение климатических условий в области питания и усиление или ослабление тектонических процессов, сопровождаемых соответствующими изменениями напорных градиентов. Второй фактор имеет исключительное значение для более глубоких горизонтов. Климатические колебания передаются на глубину с большим опозданием.

Самым сложным является вопрос о роли динамики в формировании и сохранении глубинных рассолов. От решения его зависит правильное понимание генезиса рассолов. О генезисе рассолов существует два различных мнения. Согласно одному, рассолы представляют собой наследие предыдущих геологических эпох. Они погребены в недрах земли, приурочены к закрытым геологическим структурам и характеризуются застойным режимом. Другие авторы возражают против возможности длительного сохранения рассолов в погребенном состоянии и считают, что рассолы хотя очень медленно, но движутся, а запасы их постоянно возобновляются.

Мы придерживаемся гипотезы погребенных вод и считаем, что огромные запасы подземных рассолов могли формироваться в геологические периоды с крупными масштабами соленакопления. Рассолы не только погребались в ходе седиментации осадков, но и фильтровались в недра при трансгрессиях морских бассейнов. В силу своего большого удельного веса рассолы вытесняли пресные воды и скоплялись в самых нижних горизонтах артезианских бассейнов. Механизм перемещения рассолов из верхних горизонтов в нижние хорошо показан Н. К. Гиринским (1958) и М. Г. Валяшко (1963). Средоточие минерализованных вод в нижних горизонтах замкнутых и полузамкнутых структур — явление закономерное. В тех случаях, где цир-

куляция вод вдоль пластов замедляется под действием напорного градиента, доминирующее значение приобретает вертикальное движение под влиянием силы тяжести. Месторождения рассолов формируются в результате их миграции. Вследствие погружения рассолов на большие глубины затруднялся их дренаж. Особо благоприятные условия создавались для сохранения рассолов в тех геологических структурах, которые длительное время находились в стадии опускания.

Совершается ли в современную эпоху формирование подземных рассолов? Поскольку рассолы образуют скопления на дневной поверхности в аридных условиях (соляные озера), видимо, часть их инфильтруется в землю. Однако ввиду незначительных масштабов соленакопления в настоящее время размеры инфильтрации сравнительно ничтожны. Примером современных погребенных рассолов являются подыловые рассолы соляных озер (оз. Коряковское в Казахстане). Будучи отделены от соляной залежи озера слоем ила, они обладают напором, сильно метаморфизованы и газируют (Е. В. Посохов, 1955). А. И. Дзенс-Литовский выделяет тип донных погребенных рассолов современных соляных озер (1962а). Аналогичные рассолы сопровождают и древние соляные залежи.

Диапазон возраста погребенных рассолов чрезвычайно широк — от кембрийских (Восточная Сибирь) до современных. Точно так же и гидродинамические условия их залегания должны быть различными — от совершенно застойных до находящихся в движении опресненных рассолов, разбавляемых верхними водами. Доказательством движения рассолов являются выходы соляных источников и аномально повышенная минерализация грунтовых вод на отдельных участках.

Взгляды на генезис, а также на динамику глубинных рассолов, как сказано, диаметрально противоположны. Противники гипотезы погребенных и застойных вод путем расчетов пытаются доказать возобновляемость рассолов, при этом применяется либо балансовый метод, либо метод определения скорости фильтрации рассолов по формуле Дарси. Первый метод может дать правдоподобное представление о времени кругооборота вод верхних, а не глубинных водоносных горизонтов.

Остановимся на втором методе, поскольку он все чаще применяется при изучении динамики подземных рассолов. Этим методом С. С. Бондаренко (1961) установил количественные показатели водообмена в палеозойской толще Западно-Сибирской низменности. Автор подчеркивает ориентировочный характер полученных результатов, тем не менее на основании их делает вполне конкретный вывод о сравнительно непродолжительных сроках возобновления высокоминерализованных вод, залегающих примерно на глубине 1000—2000 м и более. Скорости фильтрации, по его расчетам, около 0,001 м в сутки,

а время движения воды на участках протяжением 100—300 км определено в 0,3—0,9 млн. лет.

Если подобные расчеты базируются на правильных предпосылках, они могут отражать только современную динамику подземных вод. По ним, конечно, нельзя судить о времени формирования подземных вод, так как в прошлом гидродинамические условия их пребывания могли быть иными. М. С. Гуревич (1956) невысокую минерализацию глубинных вод Западной Сибири по сравнению с рассолами объясняет их разбавлением, что как будто подтверждается расчетами С. С. Бондаренко.

И все же к результатам таких расчетов надо относиться критически, так как они могут привести к ложным выводам. Дело в том, что в формуле Дарси в качестве множителя фигурирует коэффициент проницаемости (или фильтрации), значения которого резко колеблются на небольших расстояниях. Вследствие этого производительность грунтового потока, вычисленная по формуле Дарси, как правило, сильно отличается от производительности, полученной на основании откачек. Даже для небольших хорошо изученных участков водоносных горизонтов гидрогеологические расчеты имеют ориентировочное значение. С. С. Бондаренко вообще не располагал данными о проницаемости, а задавшись определенной проницаемостью (0,1 дарси) и взяв значение пористости, равной 10%, произвел вычисление скоростей движения воды в породах с указанными параметрами, при этом были использованы гидравлические уклоны, наблюдаемые в Западно-Сибирском артезианском бассейне. Полученные данные С. С. Бондаренко отнес к мезозойским породам бассейна.

Сомнение вызывает и применение формулы Дарси для вычисления скорости движения воды с очень малыми гидравлическими уклонами, выражаемыми десятитысячными долями единицы (четвертый знак после запятой), какими как раз и оперирует С. С. Бондаренко. Установлено, что при малых уклонах закономерность, выражаемая уравнением Дарси, нарушается, так как при слишком малых значениях градиента движения воды вообще не наблюдается. Движение начинается только после того, как градиент станет больше определенной величины, разной для различных пород. Эту величину называют начальным градиентом (В. А. Приклонский, 1958, стр. 101).

Мы присоединяемся к мнению Н. М. Кругликова, что в настоящее время рассчитать скорость движения вод Западно-Сибирского бассейна теоретически невозможно. Градиенты их напора настолько малы, «что лежат вне области применения существующих расчетных формул. Скорости движения при проведении подобных расчетов получаются явно завышенными» (В. Б. Торгованова с соавторами, 1960, стр. 190).

Трудно также согласиться с предположением С. С. Бонда-

ренко о разгрузке артезианских вод через глинистую водоупорную толщу. Обычно в таких случаях ссылаются на А. Н. Мятиева (1947), якобы доказавшего существование фильтрационных токов через водоупорные слои. На самом деле его «теория напорного комплекса подземных вод», отбрасывающая, по утверждению ее автора, гипотезы о реликтовых водах, ювенильных водах, об эксплуатации артезианскими колодцами вековых запасов подземных вод, находится в противоречии с новейшими данными гидрогеологии. Ссылаются также на подтвержденную экспериментами водопроницаемость глин, но при этом забывают, каким образом проводились эти эксперименты. Под теми давлениями, которые создаются в лабораториях, и более плотные тела пропускают воду. В природных условиях напорные градиенты во много раз меньше и мощности глин выражаются не сантиметрами, а десятками и сотнями метров. Наблюдения над химическим составом подземных вод убедительно доказывают, что выдержанные слои глин являются надежными водоупорами, изолирующими водоносные горизонты друг от друга. Можно говорить о передаче напоров через слои глин, но не о фильтрации воды. Разгрузка же артезианских вод через глинистую водоупорную кровлю возможна при наличии в ней водопроницаемых окон или структурных трещин.

Аналогичные расчеты скорости движения глубинных минерализованных вод и рассолов мы находим и у других авторов. Пользуясь формулой Дарси, Б. В. Васильев (1961) определил скорость движения глубинных рассолов девона юго-востока Татарии в 0,005—0,04 м в год, приняв при этом коэффициент проницаемости равным 0,5 дарси. Как и в предыдущем примере, напорные градиенты здесь выражаются десятитысячными и даже стотысячными долями единицы. Автор приходит к заключению: «При весьма замедленном водообмене состав подземных вод девона в процессе миграции в течение длительного геологического времени изменялся под влиянием различных гидрохимических процессов. Последние были направлены в основном в сторону образования концентрированных рассолов за счет обогащения наиболее устойчивыми в водном растворе компонентами» (стр. 38). Откуда же берутся эти устойчивые компоненты ($CaCl_2$, бром и другие) — автор не объясняет.

В. Н. Корценштейн (1960) вычислил по формуле Дарси скорость движения подземных вод на участке Невинномысск—Надзорное. Перепад напоров между скв. Р-2 (Невинномысск) и Р-1 (Надзорное) равен 39 м, расстояние между скважинами 25 км. Проницаемость принята равной 0,5 дарси, пористость 20%, вязкость 0,5 сантипуаза. Скорость движения получилась равной 2,46 м в год. М. А. Гатальский (1953) определил скорость движения рассолов Среднерусской синеклизы в 1—5 м в год (стр. 51).

Подобного рода расчетами пытаются доказать сравнительно большую скорость движения подземных рассолов и невозможность геологически длительного пребывания их в недрах Земли. Однако результаты этих расчетов зависят не столько от их тщательности и правильности выбора формулы, сколько от произвольно взятых исходных данных. В этом можно убедиться на примере произведенного В. Н. Корценштейном расчета величины разгрузки подземных вод в Каспийскую впадину (1962). Автор определил дебит кольцевого водозабора радиусом 500 км и эффективной мощностью водовмещающих пород 2 км, считая, что такой гигантский водозабор примерно отражает очертания Каспийской впадины. Приняв пористость пород равной 0,25, скорость движения подземных вод 0,2 м в год, он получил дебит потока к упомянутому кольцевому водозабору 0,3 км^3 в год. Автор пишет: «Исходя из указанных выше данных, надо полагать, что возможная погрешность едва ли превысит 100—200%». Практика борьбы с водопритоками в горные выработки убеждает в том, что точность прогностических гидрогеологических расчетов, производившихся даже на основании данных детальной разведки, часто бывает меньше той, которую называет В. Н. Корценштейн. Это и понятно. Основной показатель — коэффициент фильтрации, входящий во все расчетные формулы, от величины которого прямо зависит скорость движения и дебит воды, на современном уровне техники и методики полевых работ может быть определен с точностью порядка ±100% (М. В. Сыроватко, 1960).

Гидродинамический режим подземных вод, как явствует из описания отдельных артезианских бассейнов, достаточно разнообразен. Так, в Днепровско-Донецком артезианском бассейне Б. И. Куделин (1958, 1959) устанавливает более 100 циклов водообмена. Этими циклами, очевидно, еще не затронуты наиболее глубокие водоносные горизонты, но полностью промыты третичные, меловые и юрские отложения. Бассейны Терско-Кумской и Южно-Мангышлакский находятся еще в состоянии первого цикла водообмена, когда вытеснение погребенных морских вод продолжается (С. А. Шагоянц, 1949; К. Ф. Орфаниди, 1962). Для Сурхан-Дарьинского бассейна начало движения вод в пластах Л. С. Балашов (1961) приурочивает к границе неогена и четвертичного времени. До начала четвертичного периода осадки верхнего мела и палеогена не были собраны в складки, не подверглись эрозии и были закрыты для проникновения пресных инфильтрационных вод.

С характером режима связана минерализация вод. В Днепровско-Донецком артезианском бассейне воды в основном невысокой минерализации, хотя в глубоких частях бассейна залегают рассолы. В других упомянутых бассейнах имеются горизонты с пресной водой, но наряду с этим отдельные гори-

зонты содержат соленую воду. В нижних частях артезианских бассейнов, приуроченных к платформенным депрессиям (Московского, Волго-Камского, Прикаспийского, Восточно-Сибирского), залегают огромные массы местами незатронутых разбавлением, концентрированных рассолов типа IIIб.

В заключение остановимся на роли динамики в образовании вертикальных гидрохимических зон. Особый интерес вызывает широко распространенный в артезианских бассейнах тип зональности, формирующийся в процессе вытеснения глубинных

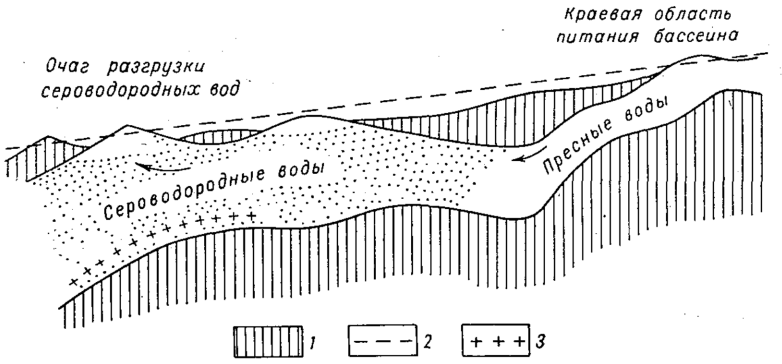


Рис. 4. Схема вытеснения минеральных вод пресными, по А. М. Овчинникову.

1 — водоупорные свиты, *2* — уровень подземных вод, *3* — горизонт с первичными битумами.

застойных рассолов верхними пресными водами. Механизм этого вытеснения и саму зональность исследователи рисуют по-разному.

На рис. 4 изображена схема замещения мацестинских минеральных вод слабоминерализованными водами, по А. М. Овчинникову (1949). Согласно этой схеме, минеральные воды вытесняются пресными по всей мощности пласта. С. А. Шагоянц (1959) различает два вида зональности в артезианских бассейнах — вертикальную, установленную Н. К. Игнатовичем, и горизонтальную в пределах каждого водоносного пласта. Инфильтрационные воды, движущиеся от областей питания по водоносному горизонту, вытесняют из него первичные погребенные морские воды высокой минерализации и образуют ряд гидрохимических типов, располагающихся зонально. На рис. 5 показана смена одной зоны другой, происходящая в направлении движения подземных вод (по С. А. Шагоянцу). Механизм вытеснения погребенных хлоридно-натриево-кальциевых рассолов ясно виден из рисунка. Аналогичную картину

зональности рисует Б. А. Бедер (1961) для водоносных горизонтов Кашкадарьинского артезианского бассейна.

По-иному изображается зональность подземных вод М. Е. Альтовским (1958), который называет ее «вертикальной пластовой зональностью» (стр. 11). Как видно из рис. 6, автор представляет ее в упрощенном виде: зона гидрокарбонатных вод сменяется книзу зоной сульфатных вод, а еще ниже — зоной хлоридных вод. Такое чередование прослеживается как по вертикали, так и по падению водоносного пласта. В схеме отражены взгляды М. Е. Альтовского на генетическую сущность

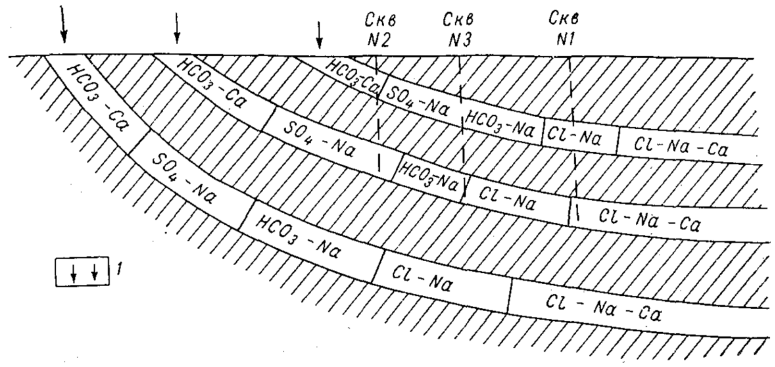


Рис. 5. Схема зональности подземных вод, по С. А. Шагоянцу.
1 — область питания водоносных горизонтов.

формирования гидрохимической зональности. Автор считает, что причиной образования вертикальной гидрохимической зональности является подземное испарение.

Приведенные выше схемы, хотя и носят умозрительный характер, но в известной мере опираются на данные разведочного бурения. При этом одни и те же факты интерпретируются поразному. Намечаемые С. А. Шагоянцем гидрохимические зоны прослеживаются в Терско-Кумском и в некоторых других артезианских бассейнах. Однако из его схемы трудно получить правильное представление о причине возникновения гидрохимических зон в процессе вытеснения подземных рассолов. Чтобы ближе подойти к решению данной проблемы, воспользуемся методом аналогии.

Рассматриваемый процесс имеет много общих черт с соляным карстом, проявляющимся преимущественно на поверхности соляных тел. Омывающие сверху соляную залежь пресные воды взаимодействуют непосредственно не с самими солями, а с прикрывающей соляное тело пеленой рассолов (А. И. Дзенс-Литовский, 1961). Надсолевые воды разбавляют рассолы и, смешиваясь с ними, выносят растворенные соли на поверхность.

Интенсивность этого процесса зависит от скорости движения, количества воды и величины удельной поверхности соприкосновения. Рассолы более тяжелые, более вязкие и менее текучие, чем пресная вода. Согласно В. Г. Короткевичу (1961), насыщенный по NaCl рассол (357 г/л при 10° С) тяжелее пресной воды более чем на 20%, а динамическая вязкость (внутреннее трение) увеличивается в два раза. В. Г. Короткевич полагает, что агрессивная вода послойно перемещается над рассолами, скорость ее движения возрастает по мере удаления вверх от водоупора (соляного тела).

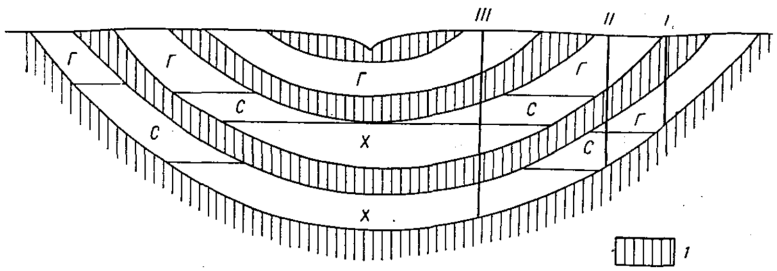


Рис. 6. Схема расположения пластовых гидрохимических зон, по М. Е. Альтовскому.

1 — водоупорные породы; *I, II, III* — номера сечений; *Г* — зона гидрокарбонатных вод; *С* — зона сульфатных вод; *Х* — зона хлоридных вод.

Имея в виду сказанное, процесс вытеснения глубинных рассолов представляется нам в следующем виде. Под влиянием геологических причин пресные или соленые воды достигают поверхности рассольной зоны. На контакте с ней образуется зона смешанных вод. Движение вод и рассолов ввиду разности в удельном весе совершается послойно. В то время как в нижней части рассольной зоны покоятся массы неподвижных рассолов, в верхней части опресненные слои их придут в движение. Постепенно в зону смешения, которая перемещается книзу, включаются все новые порции рассолов и в конечном итоге нижние слои. Этот процесс совершается исключительно медленно и может охватывать целые геологические периоды.

На рис. 7 дана наша схема образования гидрохимических зон в результате внедрения гидрокарбонатных натриевых вод и смешения их с рассолами типа IIIб. Нередко наблюдаемое в артезианских бассейнах сочетание гидрокарбонатно-хлоридной натриевой или сульфатно-хлоридной натриевой зоны с расположенной ниже зоной хлоридных натриевых и еще ниже хлоридных кальциево-натриевых вод как раз свидетельствует о наличии процессов смешения и вытеснения рассолов. Ввиду различной проницаемости пород рассматриваемое явление в реальных условиях чрезвычайно усложняется и не может быть представлено

в виде одной универсальной схемы. Рассолению сначала подвергается верхняя часть водоносной толщи, причем опресняющее влияние в первую очередь скажется на более проницаемых слоях, от которых оно распространится к менее водопроницаемым и в конечном счете к водоупорным глинистым слоям. В последнюю стадию рассоления, в случае взаимодействия пресных гидрокарбонатно-кальциевых вод с морскими отложениями, у которых поглощенный комплекс натриевый, формируется тип I воды.

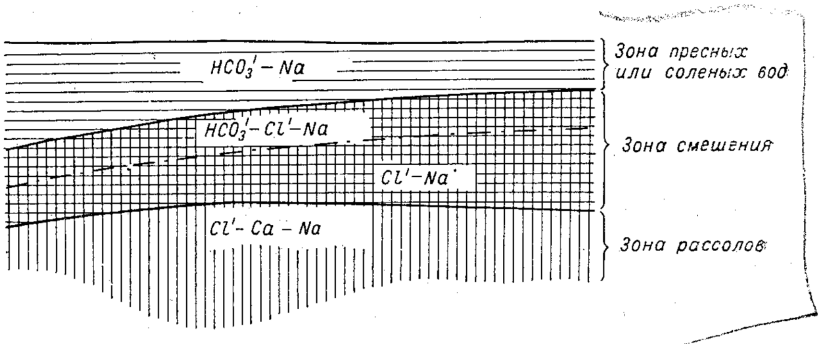


Рис. 7. Образование гидрохимических зон в процессе вытеснения рассолов верхними водами.

В некоторых артезианских бассейнах процессы рассоления начинаются с самых нижних горизонтов, в связи с чем минерализация с глубиной не увеличивается, а уменьшается и в соответствии с этим наблюдается обратный порядок чередования гидрохимических зон. В Большом Австралийском бассейне сверху находятся хлоридные воды, под ними залегают сульфатно-хлоридные, ниже последних — гидрокарбонатно-хлоридные, еще ниже — хлоридно-гидрокарбонатные и в самом низу циркулируют почти чистые содовые воды с минерализацией 0,7 г/л (I. I. Chebotarev, 1955). Однако приведенный гидрохимический разрез можно интерпретировать и по-другому. Он мог сформироваться в результате внедрения соленых вод в артезианские водоносные горизонты с пресной водой при морской трансгрессии, причем морские воды еще не достигли нижних горизонтов бассейна. Второе объяснение кажется более правдоподобным, поскольку минерализация хлоридных вод около 32 г/л (I. I. Chebotarev, табл. 30) и относятся они к типу IIIа. Происхождение же содовых вод можно объяснить минералогическим составом вмещающих их песков (глауконит, полевые шпаты). Более обоснованное решение затронутого вопроса возможно на базе палеогидрогеологического анализа.

Процесс вытеснения рассолов пресными водами и образование при этом зональности можно было бы воспроизвести путем

моделирования в лабораторных условиях. В природной же обстановке мы обнаруживаем нечто похожее в линзах пресных и солоноватых вод, плавающих на поверхности рассолов. Как видно из рис. 8, линзы имеют трехзональное строение: 1) нижняя микрозона — рассолов и соленых вод; 2) средняя микрозона — смешанных вод и 3) верхняя микрозона — современных пресных вод, инфильтрующихся с поверхности. В кругообороте

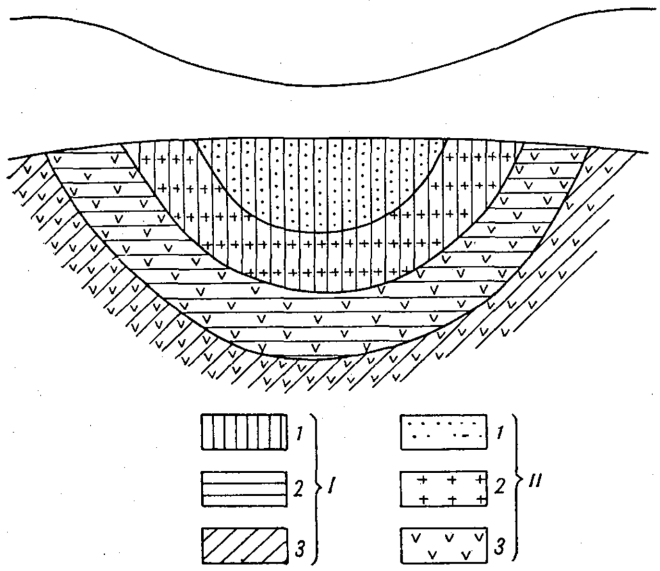


Рис. 8. Гидродинамические и гидрохимические микрозоны линз пресных вод, по П. В. Гордееву.

I — гидродинамические микрозоны, *II* — гидрохимические микрозоны. *1* — гидрокарбонатные воды с минерализацией до 1 г/л; *2* — гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные воды с минерализацией от 1 до 3 г/л; *3* — хлоридные воды с минерализацией более 10 г/л и рассолы.

практически принимают участие средняя и верхняя микрозоны, причем разгрузка здесь происходит путем испарения (П. В. Гордеев, 1962). Нижняя зона рассолов образовалась в данном случае не в результате испарения, а представляет собой наследие предыдущих эпох.

Обратимся еще раз к цитированной выше статье Г. В. Короткевича (1961). Автор поставил перед собой задачу выяснить, каким образом соли сохраняются в течение геологического времени, «в зоне активной циркуляции» надсолевых вод? Решение этого вопроса имеет прямое отношение к дискуссии о возможности сохранения древних рассолов в недрах земли. Дело в том, что твердые соли сохраняются от выщелачивания при условии,

если покрывающие и защищающие их от доступа воды рассолы неподвижны. Г. В. Короткевич указывает на такие случаи, когда на поверхности соляного тела залегают непосредственно водоносные пески и галечники и разрушения соляных залежей не наблюдается. Глубина залегания последних до 5—10 м, реже до 20—30 м от поверхности.

При горизонтальном залегании уровня надсолевых вод растворения солей практически не происходит, поскольку нет движения воды. Однако в природных условиях верхние воды имеют уклон, обусловливающий циркуляцию воды. По мнению Г. В. Короткевича, и при наличии уклона вода в верхних горизонтах может оставаться пресной, а у поверхности соли сохраняются насыщенные рассолы. Все зависит от величины гидравлического уклона. При малых градиентах падения уровня насыщенные рассолы остаются в состоянии покоя, защищая соль от растворения, тогда как агрессивные воды послойно перемещаются над рассолами. Автор считает, что должен существовать определенный для данных рассолов и фильтрационной среды начальный (критический) градиент напора, до достижения величины которого практически нет фильтрации.

На основании рассмотрения гидрогеологических условий залегания некоторых соляных месторождений Г. В. Короткевич за критический уклон для рассолов рекомендует принимать уклон порядка 0,003—0,005, хотя он допускает возможность движения рассолов и при меньших уклонах, но со скоростью иного порядка. Гидравлические уклоны подземных рассолов чаще всего бывают меньше уклона, принятого автором за критический. Кроме того, подземные рассолы, залегающие на глубине 1000—2000 м и более и перекрытые рядом водоупоров, только при определенных условиях подвергаются воздействию агрессивных вод. В этом, очевидно, заключается главная причина их длительного пребывания в недрах.

Необходимо подчеркнуть, что глубинные рассолы, как и все виды материи, не находятся в состоянии абсолютного покоя. Они вместе с вмещающими их породами в зависимости от направления колебательных движений земной коры то поднимаются, то опускаются. Они могут перемещаться и в горизонтальном направлении, внедряясь в другие породы и в то же время не разгружаясь в верхние водоносные горизонты. Главным фактором подобных перемещений являются геостатическое давление и тектонические движения. Такого рода перемещения рассолов не подчиняются законам гидравлики.

За последние годы в нефтяной гидрогеологии накопилось много новых данных о напорах пластовых вод, которые не увязываются с общепринятыми классическими представлениями о строении гидродинамических бассейнов. Встречается все больше случаев, когда начальные пластовые давления намного

отличаются в ту или другую сторону от соответствующих гидростатических давлений.

В инфильтрационных напорных бассейнах причиной «аномально» повышенных давлений является значительное превышение выхода водоносного пласта над устьем скважины. Согласно А. М. Овчинникову (1961), современные области питания в артезианских бассейнах — это области создания напоров, которые могут передаваться через относительно водоупорные свиты. Движение подземных вод в этих системах направлено

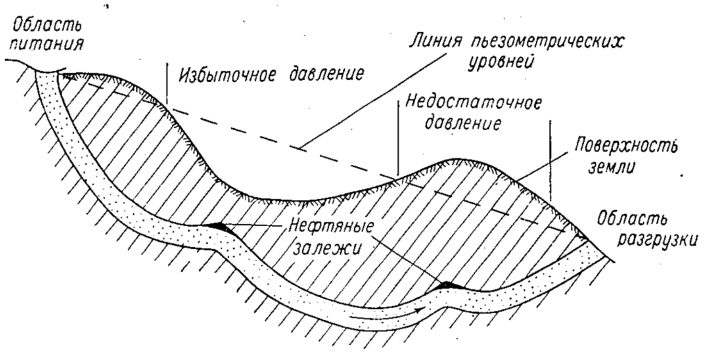


Рис. 9. Схема строения напорной системы, по А. И. Ливорсену.

от краевой возвышенной части бассейна (области питания) к его центру и далее к области разгрузки (рис. 9).

В ряде случаев аномальные пластовые давления не могут быть объяснены с позиций изложенных представлений об артезианских бассейнах. В связи с этим была выдвинута концепция о так называемых напорных седиментационных системах. В подобных системах источником пластовой энергии считается геостатическое (горное) давление, определяющее образование аномально высоких пластовых давлений. Областью питания здесь служат интенсивно погружающиеся центральные части бассейнов, где выжимается в коллектора наибольшее количество воды и поэтому развиваются максимальные пластовые давления. Как полагают, движение воды в таких условиях направлено от центра бассейна к его периферийным частям и к выходам водоносных пластов на поверхность (рис. 10).

Динамика седиментационных вод, захваченных при формировании осадочных толщ, имеет свои специфические особенности, изучение которых находится в начальной стадии. Избыточное давление образуется вследствие распространенного в природе выжимания воды из глинистых и других пластичных пород. Это явление впервые было отмечено О. Мейнцером (1928) и экспериментально обосновано К. Терцаги (1929).

В ряде глубоких водоносных горизонтов нефтегазоносных бассейнов выявлены аномально высокие пластовые давления, часто превышающие гидростатические в два раза и более (до 95—100% от геостатического) независимо от возраста пород. Аномально высокие давления встречаются в пластах, где скопления нефти и газа отсутствуют. В. Ф. Линецкий (1961) приводит 16 таких случаев из отечественной и зарубежной практики. Он отмечает, что аномально высокие давления чаще встречаются в тектонически осложненных структурах.

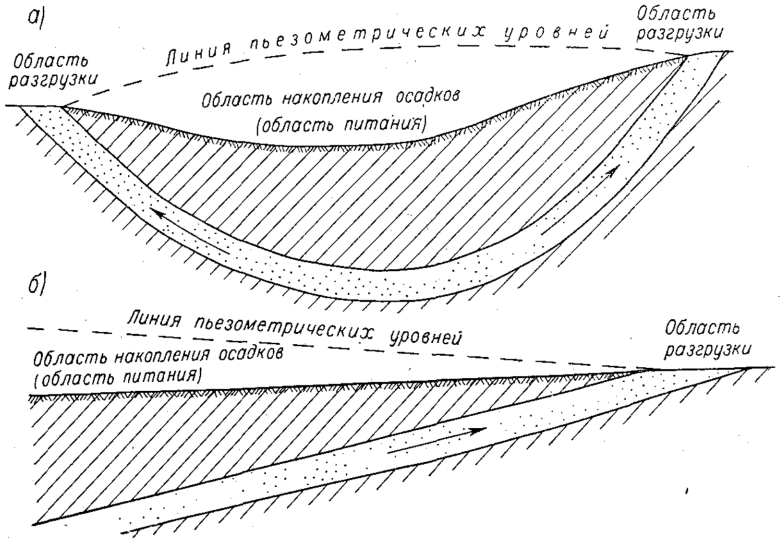


Рис. 10. Вероятная схема седиментационных напорных систем.

Возможность существования своеобразных гидродинамических систем с областью питания в их центральных частях признается многими советскими (Б. А. Тхостов, 1960; Н. В. Вассоевич, 1960) и зарубежными авторами (I. F Athy, 1930; M. G. Cheney, 1940).

По мнению некоторых исследователей, седиментационные напорные системы могут создаваться только в молодых бассейнах. Так, по расчетам В. Ф. Линецкого, «время снижения в запечатанной залежи избыточного давления от его максимального значения до величин, мало отличающихся от нормального гидростатического давления, не превышает нескольких миллионов лет даже при самых неблагоприятных условиях для фильтрации воды» (1961, стр. 240). Такой же точки зрения придерживается Л. Н. Капченко (1964), который полагает, что все причины, вызывающие образование гидродинамических аномалий,

могут заметно проявляться лишь в областях молодого альпийского тектогенеза, где распространены мощные толщи рыхлых пластичных, хорошо сжимаемых глинистых или галогенных осадков.

Из изложенных высказываний следует, что, во-первых, в подземных горизонтах могут сохраняться только остатки древних седиментационных вод, поскольку основная масса их выжимается геостатическим давлением, и, во-вторых, наблюдаемые аномальные пластовые давления генетически связаны с молодыми геологическими процессами. Эмпирические данные по региональной гидрогеологии опровергают теоретические положения названных авторов.

Неопровержимым доказательством полной гидрогеологической закрытости некоторых геологических структур является обнаружение на больших глубинах (1000—3000 м) палеозойских и мезозойских предельно насыщенных рассолов с минерализацией 500—650 г/л, заключенных в доломитах и соленосных отложениях. Согласно Е. В. Пиннекеру (1964), пластовое давление рассолоносных горизонтов намного превышает гидростатическое, которое следовало бы ожидать на таких глубинах. В Балыхтинской скважине (Восточная Сибирь) на глубине 1122 м отмечено пластовое давление 152—165 кг/см^2. Давление рассолоносного пласта, вскрытого скв. 1 у г. Бей-Сити (США) на глубине 2380 м, достигает 570 кг/см^2, превышая величину гидростатического давления почти в два раза. В обоих этих случаях мы имеем дело с рассолами палеозойского возраста.

Вопрос о генезисе предельно насыщенных рассолов является спорным. Мы присоединяемся к мнению И. К. Зайцева (1958), высказавшего идею о происхождении рассолов Восточно-Сибирской платформы в результате выжимания из порового пространства соляной залежи межкристальной рапы. Вследствие длительного опускания этой платформы и накопления осадочных толщ в подобных условиях главным фактором формирования рассолов является все возрастающее геостатическое давление.

С точки зрения понимания процессов формирования подземных вод весьма существенное значение имеет правильная оценка роли глинистых разделов между водоносными горизонтами. В настоящее время нет общепринятого взгляда на этот вопрос. По мнению одних исследователей, глины вследствие своей проницаемости не могут служить надежным водоупором (А. Н. Мятиев, 1950; В. А. Кротова, 1956; А. М. Овчинников, 1960). В связи с этим делаются попытки подсчитать количество воды, которое фильтруется через мощные слои глин (С. А. Шагоянц, 1959; В. Ф. Линецкий, 1962). Другие исследователи (М. П. Толстой, 1958; К. И. Маков, 1940), основываясь на фактических данных, указывают на различный гидродинамический режим и

гидрохимию водоносных горизонтов, разделенных глинистыми слоями, что доказывает разобщенность водоносных горизонтов.

Ю. В. Мухин (1962) подчеркивает двойственную роль глинистых разделов между проницаемыми пластами. Автор полагает, что в процессе формирования того или иного слоя осадка могут наблюдаться три этапа: уплотнение данного слоя осадка под действием веса отложений над ним; разуплотнение под влиянием уменьшения мощности и веса лежащих над ним осадков (влияние эрозии и денудации); равновесие между действующей нагрузкой от веса вышележащих осадков и сопротивления рассматриваемой породы сжатию. В стадии разуплотнения глинистый раздел может играть роль водоупорного и водопроницаемого раздела. В других же стадиях он является водоупором.

На водопроницаемость глин оказывает влияние температура. На больших глубинах при высоких температурах они становятся в некоторой степени водопроницаемыми, так как при повышении температуры уменьшается вязкость воды, а в связи с этим уменьшаются капиллярные силы в субкапиллярах глинистых пород.

Ю. В. Мухин (1962), основываясь на формуле $K_T = K_{10}(0{,}7 + 0{,}3\,T)$, где K_T — коэффициент фильтрации при температуре $T°$; K_{10} — коэффициент фильтрации при температуре 10° С; T — температура, вычислил, что при повышении температуры от 10 до 40° проницаемость пород возрастает в два раза, до 80° — в три раза, до 140° — в 5 раз и до 300° — в 10 раз. Эта зависимость была проверена экспериментально А. Хазеном лишь для температур, не превышающих температуру кипения при нормальном давлении. Согласно Пуазейлю, теоретическая зависимость изменения проницаемости от температуры имеет форму параболы, и при температуре 300° С проницаемость в капиллярных порах возрастает в 20 с лишним раз. По расчетам Г. П. Корюкина (1962), с изменением глубины от 200 до 1000 м коэффициент фильтрации одних и тех же водоносных отложений увеличивается примерно в 1,6 раза, а на глубине 3000 м — в 4 раза.

Наряду с увеличением проницаемости в капиллярных порах резко уменьшаются и гидравлические сопротивления, т. е. потери напора. Однако, чтобы превратить обыкновенную глину в более или менее водоносную породу, необходимо ее проницаемость повысить по крайней мере в 100 раз. Некоторое же увеличение проницаемости глин на глубине вряд ли может явиться причиной движения воды в гидрогеологически закрытых структурах, к которым как раз приурочены хлоридные кальциевые рассолы. Закрытость структуры при этом не нарушается, поскольку слои глин ее верхних этажей сохраняют свои водоупорные свойства.

Вследствие сложности фильтрационных явлений в глинах водопроницаемость глинистых пород в настоящее время изучена

недостаточно. Экспериментальные работы С. А. Роза (1953,) 1957) и других исследователей показали, что при фильтрации воды через глины нарушается закономерность, выражающаяся уравнением Дарси. Вода через глину начинает двигаться только после того, как градиент превышает некоторую определенную величину, названную начальным градиентом; с увеличением градиента возрастает коэффициент фильтрации.

Для представления о величине начального градиента укажем, что исследованные М. А. Сунцевым (1963) суглинки обладали начальным градиентом фильтрации, величина которого для образца толщиной 3 см колебалась в пределах приблизительно от 0,05 до 0,4, изменяясь в зависимости от состава воды. Чтобы правильнее подойти к решению обсуждаемой проблемы, необходимо принять во внимание те напорные градиенты, которые характерны для глубинных подземных вод. Величина их чаще всего выражается десятитысячными долями единицы (четвертый знак после запятой). Следует учесть и значительную мощность глинистых водоупоров, измеряемую десятками и сотнями метров. Таким образом, хотя физические свойства глин при высоких температурах изменяются, они все же на глубинах порядка 2—3 км могут служить надежными изоляторами водоносных горизонтов.

Весьма любопытный пример седиментационного напорного бассейна в пределах Западно-Кубанского прогиба описан Б. М. Яковлевым (1963). В центре бассейна величина напоров по многим скважинам достигает 1000 м водяного столба над уровнем моря, что не соответствует высотному положению выходов пород водоносного горизонта на дневную поверхность, не превышающему во всех случаях +300 м. Указанные аномально высокие напоры характерны для вод майкопской свиты и сармат-чокракских отложений. Майкопская свита представлена переслаивающимися песчаниками и глинами, общая мощность которых возрастает от борта прогиба к северу в сторону погружения пород от нуля до 600 м. Областью питания майкопской гидродинамической системы Б. М. Яковлев считает участки наибольшего погружения майкопских песчаных отложений. Как пишет автор, в условиях устойчивого опускания Западно-Кубанского прогиба и накопления надмайкопских осадков большой мощности постоянное увеличение горного давления внутри майкопской толщи привело к постепенному уплотнению глин, уменьшению их пористости и выжиманию воды в пористые коллектора, по которым далее вода двигалась в сторону меньшего давления, к выходам песчаников на поверхность.

Аналогичная водонапорная система сформировалась в залегающих выше сармат-чокракских отложениях. Составленная Б. М. Яковлевым карта распределения приведенных напоров (рис. 11) наглядно показывает характер изменения напоров

в названной системе на площади прогиба. Приведенные напоры закономерно уменьшаются от наиболее погруженной части прогиба как на восток по оси, так и к его бортам — южному и северному. Однако на востоке напоры снова увеличиваются до величины +264 м в районе г. Майкопа.

По заключению Б. М. Яковлева, движение подземных вод в сармат-чокракских отложениях происходит в двух основных направлениях, с востока из зоны инфильтрации на Адыгейском

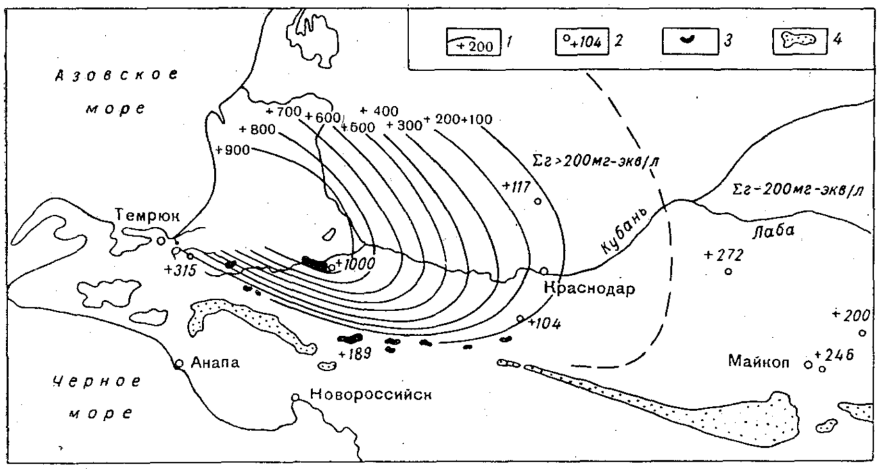


Рис. 11. Карта напоров пластовых вод Западно-Кубанского прогиба, по Б. М. Яковлеву.

1 — гидроизогипсы; *2* — средние напоры; *3* — нефтяные и газовые залежи; *4* — выходы пород на поверхность.

структурном выступе и с запада из наиболее погруженной западной части Западно-Кубанского прогиба. В зоне двух потоков происходит смешение подземных вод (рис. 12).

Вторая область питания возникла постепенно в ходе геологической истории по мере заполнения Западно-Кубанского прогиба все более молодыми осадками. Хотя автор никаких расчетов не приводит, но утверждает, что скорость движения подземных вод сопоставима со скоростью осадконакопления.

2. ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Впервые идея о значении палеогидрогеологического анализа при решении гидрогеологических вопросов высказана в 1929 г. автором первого русского учебника по гидрогеологии П. Н. Чирвинским (1929). Несколько лет спустя палеогидрогеологии названным исследователем была посвящена специальная статья

(1933). Автор понимает под этим термином «историческую динамику развития» подземных вод. В указанной статье говорится главным образом о «палеогидрохимии земной коры» как одной из важных ветвей палеогидрогеологии, призванной сыграть особую роль в учении о рудных месторождениях. Сущность названной отрасли знания, по автору, заключается в следующем.

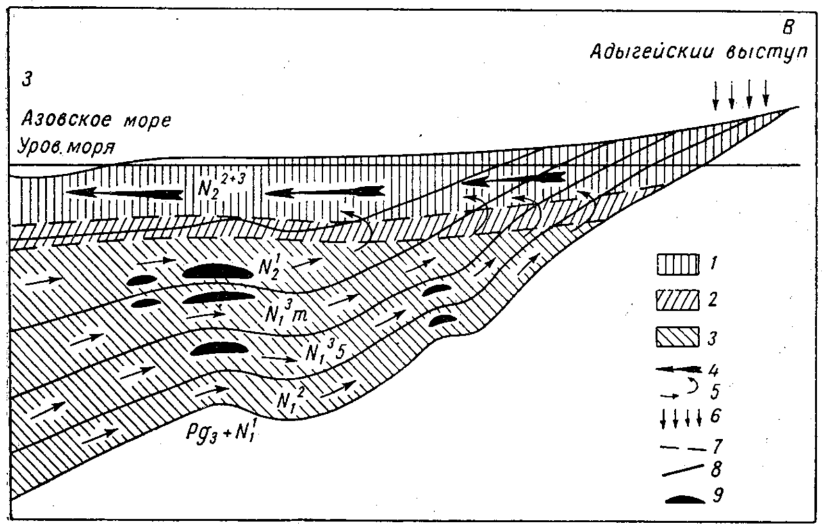


Рис. 12. Принципиальная схема гидрогеологического бассейна Западно-Кубанского прогиба, по Б. М. Яковлеву:

1 — первая гидрогеологическая зона с минерализацией пластовых вод меньше 50 мг-экв/л; *2* — вторая гидрогеологическая зона с минерализацией пластовых вод 50—200 мг-экв/л; *3* — третья гидрогеологическая зона с минерализацией пластовых вод больше 200 мг-экв/л; *4* — направление потока пресных вод; *5* — направление потока минерализованных вод; *6* — область инфильтрации; *7* — границы гидрогеологических зон; *8* — стратиграфические границы; *9* — залежи нефти и газа.

Химический состав былых вод фиксируется во вторичных гидрогенных минералах, явлениях метасоматоза, в образовании рудных жил. «Типы жильных формаций, — пишет П. Н. Чирвинский, — являются отзвуком изменчивости химического состава металлоносных минеральных вод». Таким образом по характеру вторичных минералов, по типам жил и так далее мы можем судить о минерализации и составе вод, циркулировавших ранее в толще пород. Существует ряд других признаков, которые кладутся в основу палеогидрогеологического анализа. Об этом будет сказано ниже.

Дальнейшее развитие метод палеогидрогеологического анализа получил в работах многих советских гидрогеологов. Идея взаимосвязи геологической истории с историей формирования

подземных вод систематически проводилась К. И. Маковым (1947, 1948). Им разработан метод структурно-гидрогеологического анализа, сущность которого состоит в увязке развития отдельных структур с формированием заключенных в них подземных вод. Под геологической историей подземных вод, находящихся в недрах данной геологической структуры, К. И. Маков понимал всю совокупность смен, происходящих в подземных водах за время существования структуры. Упомянутым автором была сделана самая первая попытка воссоздания палеогидрогеологических условий накопления огромных ресурсов подземных пресных вод и вытеснения ими древних вод морского генезиса, первоначально заполнявших пустоты в толще осадочных пород мезозоя Днепровско-Донецкого артезианского бассейна.

А. Н. Семихатов (1947) ввел понятие о гидрогеологических циклах. Каждый цикл начинается континентальным перерывом и заканчивается трансгрессией моря. Выявление таких циклов позволило бы установить последовательность событий, оказавших то или иное воздействие на подземные воды и направление процессов, обусловивших изменение состава и состояния вод в земной коре.

Первый опыт построения палеогидрогеологических карт принадлежит С. А. Шагоянцу (1949). Его схемы, построенные для Центрального и Восточного Предкавказья, охватывают короткие наиболее поздние и хорошо изученные этапы истории земной коры (начиная от палеогена). Границы распространения погребенных морских и инфильтрационных вод нанесены на картах, исходя из очертаний береговой линии существовавших ранее морских бассейнов. Автор полагает, что при перемещении берега моря вследствие трансгрессии или регрессии соответственно передвигался и «фронт» минерализованных вод, т. е. положение последнего определяется местонахождением береговой полосы моря. Глубина проникновения инфильтрационных вод, по С. А. Шагоянцу, ограничивается положением уровня моря, ниже которого в недрах покоятся застойные погребенные морские воды.

А. М. Овчинников (1948) выдвинул положение о том, что химический состав вод отражает геологическую историю района. В одной из статей этот автор рассматривает гидротермальные месторождения как древние очаги разгрузки напорных вод, и поэтому изучение гидротермальных процессов требует применения палеогидрогеологического анализа (1961а).

В статье М. А. Гатальского (1951) пропагандируется идея о необходимости восстановления палеогидрогеологической истории нефтеносных районов, поскольку формирование, сохранение и разрушение нефтеносных залежей тесно связано с режимом подземных вод. В основе палеогидрогеологического анализа должны лежать палеогеография и палеотектоника изучаемого района.

Б. И. Куделин (1959) подчеркивает сложность и большую длительность процесса замещения подземных вод морского генезиса водами атмосферными. Его нельзя представлять как акт «однократного» водообмена. Только в результате многократных циклов водообмена вода морского происхождения может быть полностью замещена атмосферной водой, а породы коллектора промыты от солей. Еще более длительным и сложным является процесс выщелачивания солей из пород. Эти выводы Б. И. Куделина, подкрепленные некоторыми экспериментальными данными других исследователей, имеют принципиальное значение при решении палеогидрогеологических проблем.

Б. И. Куделин изучал палеогидрогеологические условия накопления пресных вод сеноман-альбского горизонта Днепровско-Донецкого артезианского бассейна, первоначально заполненного морской водой нормальной солености. Как отмечает автор, условия для общего (сквозного) движения подземных вод сеноман-альбского водоносного горизонта из области питания в область разгрузки создались не раньше конца миоцена — начала плиоцена. С этого же времени началось вытеснение, разбавление и замещение атмосферными водами морских вод, захороненных в центральных частях артезианского бассейна, и формирование пресных вадозных вод на всей площади распространения сеноман-альбского водоносного горизонта. По расчетам автора, к настоящему времени произошло 500—750 циклов водообмена. Вычисления носят ориентировочный характер, поскольку величина подземного стока с конца миоцена до наших дней была принята стабильной.

Б. Ф. Маврицкий (1957, 1958) при выяснении истории развития Западно-Сибирского артезианского бассейна основывался на результатах анализа кривых колебательных движений, построенных им для наиболее характерных районов упомянутого бассейна. Он исходил из того положения, что изменения состава формирующихся вод вызываются изменениями палеогеографической обстановки, которые в свою очередь связаны с тектоническими движениями. Определяя интенсивность водообмена в характеризуемом артезианском бассейне, относящемся к закрытому типу, автор применил «гелиевый метод», позволяющий устанавливать абсолютный (приближенный) возраст вод. Расчет был произведен по формуле В. П. Савченко, и оказалось, что воды как Западно-Сибирского, так и Иртышского артезианского бассейна по отношению к вмещающим их слоям являются эпигенетичными. Возраст вод увеличивается от периферии к центру, т. е. в центральной части бассейна на протяжении всей его истории водообмен был наиболее затруднен.

Г. В. Богомолов, Г. Н. Плотникова, Л. И. Флерова составили палеогидрогеологические карты Московского артезианского бассейна (1962) и дали анализ палеогидрогеологических условий

формирования заключенных в нем вод (1962а). Согласно авторам, на территории Московской синклинали нормальный соленый бассейн был в нижнем палеозое и в карбоне; пресноводный — в триасе; пониженной солености — в юрскую и меловую эпоху; повышенной солености и лагунного типа — в отдельные эпохи девона и перми. Отклонения от нормального режима морского бассейна обусловливали более интенсивное засоление подземных вод, либо их опреснение. К сожалению, в работах названных авторов ничего не сказано о причинах образования гидрохимической зональности в Московском бассейне. При объяснении же высокой минерализации рассолов авторы ссылаются на проблематический «фильтрационный эффект» по Коржинскому и на процессы диагенеза, хотя известно, что при диагенезе существенного изменения минерализации воды не наблюдается.

Пространное и обстоятельное описание истории подземных вод Сибирской платформы мы встречаем в статье Е. А. Баскова (1961), в основе которой лежат палеогеографические и палеотектонические данные, а также наблюдения над новообразованиями минералов и химизмом подземных вод указанной платформы. Автор пишет, что «на протяжении синия, палеозоя, мезозоя и кайнозоя на платформе в целом преобладали нисходящие колебательные движения, предопределившие накопление и сохранение (по настоящее время) разнообразных вулканических и осадочных образований» (стр. 110). На протяжении синия и нижнего палеозоя на платформе происходило в основном формирование пластовых скоплений подземных вод в карбонатных, галогенно-карбонатных и терригенно-карбонатных породах в морских и лагунно-морских условиях. Следует особо отметить захоронение в нижнекембрийский период вместе с галогенно-карбонатными осадками огромных количеств маточной рапы в западных и юго-западных районах платформы. В последующее время постоянно существовали благоприятные условия для сохранения этой рапы в недрах.

Уже в конце нижнего кембрия в южной и западной частях Сибирской платформы существовал огромный бассейн (Лено-Енисейский) подземных высококонцентрированных рассолов, генетически связанных с соленосными толщами. Преимущественным распространением в Лено-Енисейском бассейне пользовались пластовые скопления рассолов в терригенных и карбонатных породах, чередующихся с солями, ангидритами и гипсами. В восточном и северном районах платформы к концу нижнего кембрия сформировался бассейн (Лено-Оленекский) пластовых скоплений соленых вод и слабых рассолов в карбонатных и терригенно-карбонатных породах. Следовательно, уже в нижнекембрийскую эпоху наметились основные черты совре-

менной гидрохимической зональности подземных вод платформы.

А. А. Карцев (1960) указал на важное значение палеогидрогеологических исследований для выяснения условий образования месторождений полезных ископаемых. В качестве гидрохимических показателей генезиса и истории подземных вод он предлагает использовать некоторые коэффициенты, характеризующие количественные соотношения между различными компонентами состава вод — натрий-хлорный, хлор-бромный и гелий-аргоновый коэффициенты, а также изотопный состав вод. К числу других параметров, способствующих выяснению истории подземных вод, Карцев относит водорастворимые компоненты, современную динамику подземных вод, палеотектонические, палеогеографические, палеогеологические, палеоклиматические и другие данные.

Для целей палеогидрогеологического анализа представляют интерес различные изменения осадочных пород, происшедшие под воздействием подземных вод, которые можно рассматривать как следы былых водоносных горизонтов. А. И. Перельман (1958) указывает на случаи образования пестроцветных глин из красноцветных путем переработки последних подземными водами. Автор объясняет это тем, что подземные воды, не содержащие свободного кислорода, восстанавливают соединения железа (переводят $Fe^{\cdots}$ в $Fe^{\cdot\cdot}$), в результате чего соединения железа переходят в раствор, мигрируя вместе с подземными водами. Красные частицы пород, лишаясь «железистой рубашки», приобретали светло-серую, белую, сизую или зеленоватую окраску. Описанное явление называется оглеением.

Как пишет далее А. И. Перельман, во многих ныне безводных толщах пород обнаруживаются следы былых водоносных горизонтов в виде линейно вытянутых, загипсованных, окремненных, засоленных, ожелезненных и другим путем измененных зон. В некоторых случаях подземные воды обусловливают концентрацию химических элементов в осадочных породах, создавая таким образом месторождения меди, урана, ванадия, серы и других полезных ископаемых.

Восстановление химических особенностей подземных вод прошлых эпох, подчеркивает в другой статье А. И. Перельман (1959), имеет большое теоретическое и практическое значение, объясняет древнее рудообразование и может быть использовано для разработки новых поисковых методов. Автор считает особенно интересным изучение химического состава гидроокислов марганца, которые обладают высокой адсорбционной способностью и поэтому могли адсорбировать из вод ряд металлов: медь, никель, кобальт, свинец, цинк и другие. Определяя содержание этих металлов в пленках гидроокислов марганца, можно получить представление о содержании данных металлов

в древних водах. Метод поисков полезных ископаемых на основе изучения минералов древних водоносных горизонтов А. И. Перельман предлагает именовать палеогидрохимическим методом. При помощи этого метода, вероятно, можно восстановить древние ореолы рассеяния, а по ним и сами месторождения.

Приведем простой пример применения палеогидрохимического метода, основанного на сопоставлении химического состава современных и древних травертинов Джемрукского района (табл. 4).

Таблица 4

Содержание микрокомпонентов в травертинах Джемрукского района (в %)

	Si	Al	Mg	Mn	Ag	Sr	Na	As
Травертин современный	5	0,3	0,3	0,3	—	0,1	0,1	0,1
Травертин древний . .	5	1	1	1	0,003	1	0,3	0,3

А. Л. Ананян и П. М. Капланян (1958), из статьи которых заимствована данная таблица, объясняют неодинаковое содержание микрокомпонентов в травертинах уменьшением химической активности термальных вод, выделяющих травертины. Термы потеряли первоначальную активность благодаря уменьшению температуры и увеличению pH, что обусловило соответствующее уменьшение выноса разных элементов.

Восстановление геологической истории подземных вод встречает большие трудности, лежащие в природе самого изучаемого объекта. Палеогидрогеология пока еще не имеет надежных и научно обоснованных предпосылок. Спорным является, во-первых, вопрос о степени сохранности в недрах земли вод прежних геологических эпох. Согласно гипотезе погребенных вод, которой придерживается значительное число гидрогеологов, полная сохранность древних вод вполне возможна. Однако многие гидрогеологи считают, что подземные воды вообще не могут сохраняться в течение геологических периодов, либо же допускают сохранение древних вод как весьма редкое исключение. С этой точки зрения область применения палеогидрогеологического метода суживается.

Глубокий и всесторонний анализ геологической истории крупных артезианских бассейнов все же убедительно показывает, что во многих из них создавались благоприятные условия для сохранения в погребенном состоянии значительных масс рассолов, сформировавшихся в мезозое и даже в палеозое. Как показано Е. А. Басковым (1961), высокоминерализованные рассолы Лено-Енисейского бассейна образовались в конце нижнего кембрия.

Второй спорный вопрос заключается в интерпретации химического состава глубинных рассолов. Подавляющее большинство исследователей принимает за основу высказанное В. И. Вернадским предположение о постоянстве химического состава воды океана в течение всей геологической истории и объясняет резкое различие в составе погребенных рассолов и современной морской воды процессами метаморфизации. Чем рассол древнее, тем, по их мнению, он более метаморфизован и сильнее отличается от исходной морской или поверхностной континентальной воды. В солевом составе воды закономерно возрастает содержание хлоридов кальция. Кембрийские рассолы Восточной Сибири на 80—83% состоят из хлоридов кальция и называются предельно метаморфизованными. В. А. Кротова (1960) вычертила график, показывающий увеличение минерализации подземных рассолов и содержания в них хлоридов кальция от юры к кембрию. В качестве коэффициента метаморфизации используется отношение $\frac{r\,Na^{\cdot}}{r\,Cl'}$. По средневзвешенным данным А. Е. Бабинца (1961), в водах Днепровского артезианского бассейна значение этого коэффициента уменьшается от молодых пород к древним. Для триассовых отложений оно составляет 0,86, пермских — 0,83, карбона — 0,76 и девона — 0,56. Кроме того, с глубиной и в направлении от периферийных районов к центральным возрастает преобладание кальция над магнием.

Часть исследователей, к которым относится автор этих строк, полагает, что гидрохимический облик современного океана сформировался в результате длительного процесса эволюции и что по ионному составу древние моря отличались от современных. По нашему мнению, глубинные рассолы хотя и не тождественны водам древних морей, но в большинстве случаев носят унаследованный характер, т. е. в той или иной степени отражают состав древних морей. Такая трактовка вопроса открывает перед палеогидрогеологией широкие перспективы. Подобно тому как палеонтолог по ископаемым остаткам организмов изучает историю развития растительного и животного мира, так и гидрогеолог, всесторонне анализируя химический состав погребенных вод и учитывая физико-географические условия прошлого, литологию водоносных пород, изменения характера морской седиментации и прочее, может воспроизвести химическую эволюцию гидросферы. Отмеченные выше закономерные изменения коэффициента $\frac{r\,Na^{\cdot}}{r\,Cl'}$ в химическом составе глубинных рассолов с изменением их возраста, по всей вероятности, характеризуют не степень метаморфизации рассолов, так как последняя в большей мере зависит от химической активности окружающей среды, чем от фактора времени. Увеличение значения этого коэффициента, начиная от кембрия к более молодым породам,

свидетельствует, скорее, об эволюции химического состава морей (Е. В. Посохов, 1962а).

А. А. Сауков (1961), рассмотрев факторы миграции химических элементов, пришел к заключению, что важнейшие из них — энергетика Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат — в ходе геологического времени существенно менялись. Перечисленные факторы определяли соответствующие изменения гидросферы и, в частности, морей. По этой же причине гидрохимия вод коры выветривания и питаемых ими водоемов в отдаленном геологическом прошлом была иной. Восстановление первоначального состава природных вод и последовательности их изменения составляет самую трудную задачу, относящуюся к области палеогидрохимии.

В статье А. Б. Ронова (1964) говорится о тенденции эволюции состава вод океана. На основании анализа естественноисторических факторов эволюции А. Б. Ронов и другие исследователи, на которых он ссылается, пришли к выводу о резко различном катионном составе вод азойского и современного океанов (табл. 5).

Таблица 5

Относительное содержание катионов в водах азойского и современного океанов (сумма катионов принята за 100%)

Характеристика	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	Сумма
1. Вероятное соотношение катионов в воде азойского океана (пересчет данных Э. Конвея)	13	23	47	17	100
2. Вероятное соотношение в воде азойского океана (данные А. Б. Ронова)	24	29	30	17	100
3. Соотношение катионов в воде современного океана [пересчет данных Э. Гольдберга (1963)]	10,7	3,2	83,1	3,0	100

Таким образом, древний океан по своему катионному составу был кальциево-натриевый или магниево-кальциево-натриевый. Если исходить из гипотезы А. П. Виноградова (1959) о механизме образования земной коры, атмосферы и гидросферы, то можно предположить, что относительное содержание в первобытном океане хлоридных ионов было более высоким, а сульфатных ионов более низким, чем в современном океане. И если даже анионный состав азойского океана был близок к совре-

менному, то при указанном в табл. 5 катионном составе вода должна принадлежать к ярко выраженному типу IIIб.

К нижнему протерозою запасы кальция и магния в океанической воде достигли весьма большой величины. Ориентировочные подсчеты А. Б. Ронова показывают, что относительное содержание в них кальция было приблизительно в 8—9 раз, а магния в 2,5 раза выше, чем в современном океане. К аналогичному выводу о преобладании кальция и магния в первичном океане пришел недавно П. Д. Крынин (цитирую по А. Б. Ронову). Значительно более высоким был также процент калия. Количество же натрия в водах раннепротерозойских морей и океанов, хотя и несколько увеличивалось по сравнению с архейским, но все еще оставалось низким — приблизительно вдвое меньшим, чем в современной морской воде.

Как полагает А. Б. Ронов, в раннем протерозое наметилась тенденция к инверсии катионного состава вод океана, которая в конце концов привела к современным соотношениям в результате постепенного обогащения вод натрием и их освобождения от избытка кальция, магния и калия. Этот процесс носил динамический характер и для кальция и магния растянулся на 2 млрд. лет. Максимальное относительное содержание натрия в водах океана было достигнуто, по предположению А. Б. Ронова, лишь в конце палеозоя или в мезозое после того, как основная масса катионов кальция и магния была израсходована на образование доломитов, известняков и сульфатов кальция. Этот направленный во времени процесс осложнялся периодическими колебаниями, связанными с эпохами интенсивного галогенеза.

По-видимому, палеозойские моря еще сохраняли свой первоначальный гидрохимический тип (IIIб), хотя он был менее ярко выражен, чем в первобытном океане. Однако в засоляющихся морских лагунах в результате выпадения из них химических осадков формировались рассолы с высоким содержанием хлоридов кальция, поскольку при этом в твердую фазу уходило относительно больше Na^{+}, чем Ca^{++}. В процессе же садки доломита Mg^{++} захватывается больше, чем кальция. Как показано рядом исследователей (Н. М. Страхов, 1958, А. П. Виноградов с соавторами, 1952 и др.), количество магния, уходящего из морской воды в твердую фазу, с течением времени постоянно уменьшается и в кайнозое падает почти до нуля. В отношении кальция мы наблюдаем противоположное явление. В палеозойских морях кальций и магний переходят в твердую фазу в соотношении от 2 : 1 до 5 : 1, в карбонатных осадках мезозойских морей это соотношение возрастает до 90 : 1.

Биохимические процессы в морях также направлены на постепенный перевод кальция из жидкой фазы в твердую. В докембрийских морях организмов, строящих раковины и скелеты

в море, было совсем мало или не было совсем. В кембрийский период начинается выпадение органического кальция, особенно в мелководных морях. Затем количество известняка биологического происхождения все увеличивается и достигает максимума в меловой период, когда деятельность мелких организмов — фораминифер, потребляющих кальций, достигла максимума.

По предположению И. Н. Горского (1960), с течением геологического времени запасы кальция в морской воде настолько истощатся, что «многим морским организмам придется либо обходиться без него, либо погибнуть и уступить место новым формам, для которых кальций не будет нужен» (стр. 163).

Палегидрогеология, по нашему определению, является широкой наукой, занимающейся восстановлением гидрогеологических условий минувших эпох. Это, следовательно, гидрогеология древних эпох истории земной коры. Судьба подземных вод тесно переплетается с развитием земной коры, гидросферы, атмосферы и биосферы. Следовательно, гидрогеологические условия находятся в определенной зависимости от развития физико-географических ландшафтов и геологических структур. Поэтому палеогидрогеология тесно связана с палеогеографией и опирается в основном на данные этой науки. По убеждению Л. Б. Рухина (1959), палеогеографические реконструкции возможны благодаря устойчивости древних ландшафтов, что в свою очередь обусловлено устойчивостью тектонического режима и климатических факторов в пределах крупных территорий иногда на протяжении многих миллионов лет.

Достоверность палеогидрогеологических построений определяется полнотой геологической летописи в каждом рассматриваемом районе, а также степенью его геологической и гидрогеологической изученности. При палеогидрогеологических построениях в первую очередь выясняются: характер режима — морской или континентальный, климат — аридный или гумидный, развитие основных элементов тектоники, которыми определяется местоположение и разгрузка подземных вод. О характере режима и климата мы судим на основании косвенных данных. Наличие в геологическом разрезе солей и гипсов говорит о засушливом климате и распространении засоляющихся лагун во время отложения этих осадков. В такие периоды создавались благоприятные условия для формирования подземных рассолов и высокоминерализованных вод. Широкое развитие доломитов связано с распространением зон мелкого моря и повышенной соленостью бассейнов. Согласно М. Г. Валяшко (1963), доломиты отлагаются при концентрации солей 70 г/л, а гипсы и ангидриды — при 160 г/л. В начале садки галита концентрация рапы достигает 265—275 г/кг или 320—340 г/л. За счет инфильтрации и погребения вод этих морей образовались подземные воды соответствующей минерализации и состава. Отложения железных руд,

бокситов и углей характеризуют влажный климат и формирование слабоминерализованных подземных вод.

Палеогидрогеология пока не обладает какой-либо определенной методикой и общепринятыми теоретическими положениями. Обобщая изложенные выше высказывания ряда авторов о методах палеогидрогеологии, представляется возможным наметить следующие главнейшие элементы палеогидрогеологического анализа.

1. Детальный анализ фаций того или иного отрезка времени, позволяющий установить в общих чертах распределение водных бассейнов (пресных, соленых и солеродных) и суши.

2. Изучение динамики тектонических процессов в геолого-исторической перспективе с точки зрения влияния их на гидродинамический и гидрохимический режим подземных вод. Полученные при этом результаты дадут основу для суждения о местоположении областей питания и разгрузки и о путях миграции подземных вод в ту или иную эпоху.

3. Выяснение современных гидрогеологических условий артезианских бассейнов с целью установления в них областей питания, стока и разгрузки и определения интенсивности водообмена в различных водоносных горизонтах.

4. Изучение вертикальной гидродинамической и гидрохимической зональности артезианских бассейнов и причин их образования.

5. Всестороннее исследование химического, газового и изотопного составов подземных вод. Определение возраста глубинных вод на основании данных этого исследования.

6. Изучение вторичных гидрогенных минералов в породе и типов жильных формаций.

7. Исследование различных изменений горных пород, происходящих под воздействием подземных вод.

8. Исследование состава поглощенных катионов в тонкодисперсной части водоносных и водоупорных толщ.

9. Изучение химического состава горных растворов (по терминологии П. А. Крюкова).

Последние четыре вопроса имеют прямое отношение к области палеогидрохимии, разрабатывающей частные вопросы палеогидрогеологии.

Глава VI

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К данной группе факторов относятся химические свойства элементов, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, растворимость солей, диффузия, осмос, гравитационная дифференциация, смешение вод и катионный обмен.

1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Обогащение природной воды тем или иным элементом определяется не только его общим содержанием в породах и почвах, но и миграционной способностью, т. е. способностью к перемещению, зависящей от физико-химических констант данного иона и условий среды, в которой миграция происходит. Соответственно этому А. Е. Ферсман (1934) различает внутренние и внешние факторы миграции. Сочетание внутренних и внешних факторов и определяет поведение химических элементов в природных водах. А. А. Сауков (1961) к внутренним факторам относит такие характеристики элементов, как валентность, ионные радиусы, ионные потенциалы, к внешним — энергетику Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат. Внутренние факторы миграции в ходе геологической истории нашей планеты остаются постоянными, что обусловливает стабильность определяемых ими химических и физических свойств соединений этих элементов, тогда как внешние факторы существенно изменяются.

Важными константами химических элементов являются валентность и ионные радиусы, от которых зависит поведение ионов в водных растворах. Чем больше валентность для многих металлов, тем в общем менее растворимые соединения они образуют, тем, следовательно, ниже их миграционная способность. Одновалентные щелочные металлы образуют, как правило, легко растворимые соединения ($NaCl$, Na_2SO_4, Na_2CO_3), двухвалентные же щелочноземельные металлы образуют менее

растворимые соединения ($CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$). Еще менее растворимы соединения трехвалентных металлов, таких, как $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Однако существует немало исключений: например, $MgSO_4$ хорошо растворимая соль, а AgCl плохо растворимо. Разновалентные ионы одного и того же химического элемента характеризуются различной подвижностью в водной среде.

Радиусы ионов в значительной степени определяют миграционную способность химических элементов. Специфическими химическими свойствами обладает ион водорода. Отдавая свой единственный электрон другим атомам, атом водорода превращается в однозарядный ион $H^{\cdot}$. Радиус иона водорода ничтожно мал, измеряется величинами, близкими к нулю (около 0,10—0,12 Å), и так же мал его объем. Этими ничтожными размерами положительного иона водорода объясняют высокую подвижность его в водных растворах и способность внедряться в кристаллические решетки без изменения их.

От валентности и ионного радиуса во многом зависят кислотные и основные свойства элементов. Чем меньше ионный потенциал, тем сильнее проявляются основные свойства. Под ионным потенциалом понимается отношение величины заряда (W) иона к радиусу (R), выраженному в ангстремах (Å). Например, у катионов $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ ионный потенциал колеблется от 0,5 до 4,7, а у анионов SO_4'', NO_3', PO_4''' ионный потенциал превышает 8,6 (А. И. Перельман, 1961).

Подвижность гидратированных ионов тем больше, чем меньше ионные радиусы и валентность. Если принять во внимание величины указанных параметров, то наивысшей миграционной способностью должны обладать следующие ионы:

$$1)\ NO_3' > Cl' > SO_4'' > CO_3'',$$

$$2)\ K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}.$$

Знак неравенства показывает, что миграционная способность у нитратных и хлоридных анионов выше, чем у сульфатных и карбонатных, точно так же у катионов щелочных металлов подвижность будет больше, чем у катионов щелочноземельных металлов. Однако в зависимости от характера среды подвижность ионов резко меняется. Так, нитраты вследствие усвоения их растениями и процессов денитрификации обычно целиком удерживаются в пути. Только в специфических условиях (пустыни, крупные населенные пункты) они способны скапливаться в грунтовых водах. Подвижность калия на самом деле значительно ниже, чем у кальция и магния, вследствие поглощения его растениями и животными.

Миграционная способность элементов в значительной степени зависит от величины pH выпадения гидроокисей. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде

(литий, натрий, калий, рубидий, цезий, фтор, хлор, бром, йод, бор и др.). Осаждение из раствора магния и образование осадка $Mg(OH)_2$ происходит только в сильно щелочных водах, pH которых превышает 10,5. Для большинства элементов с повышением температуры pH осаждения гидроокиси повышается. Поэтому на больших глубинах миграция таких элементов протекает более энергично, чем на земной поверхности. В разбавленных растворах миграционная способность элементов также повышается, их осаждение начинается при более высоких pH. Различия достигают нескольких единиц (А. И. Перельман, 1961).

Двухвалентное железо может находиться в растворе в менее кислых водах, чем трехвалентное. По своей распространенности железо должно было бы играть ведущую роль в формировании химического состава природных вод. Однако на поверхности земли в присутствии кислорода железо не способно к миграции из-за весьма низкой растворимости продуктов гидролиза. В бескислородных условиях недр земли роль железа должна заметно повышаться.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Рассматриваемый фактор оказывает существенное влияние на миграционную способность элементов, на их рассеяние и концентрацию. В химии окислением называется процесс отдачи электронов, а восстановлением — процесс их приобретения, причем окисление одного элемента, отдающего электроны, обязательно сопровождается восстановлением другого, приобретшего электроны. Поэтому и говорят об окислительно-восстановительных реакциях. Для элементов, способных менять свою валентность, — железа, марганца, ванадия, кобальта, никеля, урана, серы и ряда других — процессы окисления и восстановления, как известно, играют решающую роль, переводя элементы из легкоподвижных форм в трудноподвижные и наоборот.

Важнейшим окислителем является свободный кислород атмосферы. Кроме кислорода, окислителями могут быть и другие химические элементы, способные принимать электроны. Один и тот же элемент может явиться окислителем и восстановителем в зависимости от степени ионизации и условий окружающей среды. Так, например, трехвалентное железо может являться окислителем, а двухвалентное железо — восстановителем; четырехвалентный марганец — окислитель, а двухвалентный — восстановитель.

Способность к окислению и восстановлению характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом (E_h) атомов и ионов, измеряемым в вольтах, относительно какой-либо стан-

дартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой равен нулю. Такой реакцией принято считать переход водорода из газообразного состояния в состояние иона ($H_2 - 2e = 2H^{\cdot}$). Например, при окислении ион закисного железа переходит в ион окисного железа, отдавая свой электрон. При этом раствор окисного железа ($Fe^{\cdot\cdot}$) будет обладать более высоким электрическим потенциалом, чем раствор закисного железа ($Fe^{\cdot\cdot}$).

Г. А. Соломин (1960) на основании полученных им данных пришел к заключению, что границей потенциала, при котором закисное железо устойчиво в нейтральной среде, является $E_h \approx \approx 100$ мв.

Окислительно-восстановительный потенциал является количественной мерой энергии окисления и восстановления обратимой окислительно-восстановительной системы среды.

Величина окислительно-восстановительного потенциала (E_h) для одной и той же системы меняется в зависимости от температуры, концентрации реагирующих веществ и особенно от концентрации водородных ионов — величины pH. E_h и pH являются главными факторами, которые в основном определяют типы конечных химических продуктов.

Щелочные и щелочноземельные металлы ($K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$) обладают значительными величинами отрицательных потенциалов, т. е. они очень легко отдают свои электроны и вступают в химические соединения с кислородом, хлором и другими окислителями. Поэтому мы и не встречаем их на земной поверхности в виде самородных металлов. Серебро и золото обладают положительными величинами E_h, они значительно труднее отдают электроны и вступают в соединения, в связи с чем мы их обнаруживаем в природе в самородном состоянии.

Очень часто окисление связано с присоединением газообразного кислорода из воздуха и воды. Окисляться могут вещества, находящиеся как в твердой, так и жидкой фазе, присутствующие в воде в виде ионов. При этом одновременно имеет место восстановление кислорода. Если происходит микробиологическое восстановление сульфатов или соединений трехвалентного железа, то одновременно протекают реакции окисления органических веществ.

На величину E_h природных вод воздействует основной окисляющий агент зоны выветривания — атмосферный кислород. Если в поверхностных водах E_h имеет высокие положительные значения (от +300 до +500 мв), то в условиях восстановительной среды (в придонном слое водоемов или в пластовых водах) величина потенциала резко снижается (от +200 до —300 мв).

Результаты измерения E_h и pH в кернах скважин в районе строительства Волгоградской ГЭС показали, что при переходе от окислительных условий к восстановительным наблюдается

резкое понижение потенциала (на 600—700 мв), сопровождаемое скачкообразным повышением pH (примерно на три единицы pH) (Г. А. Соломин, 1960).

Различают окислительную и восстановительную обстановку. В окислительной среде такие элементы, как сера, хром, ванадий, образуют растворимые соединения — сульфаты, хроматы, ванадаты. Железо и марганец образуют труднорастворимые соединения $Fe^{'''}$ и $Mn^{''''}$, что объясняет их низкую миграционную способность в окислительной обстановке. Для подземных вод устанавливается на определенной глубине «кислородная поверхность», глубже которой вода уже не содержит свободного кислорода. Глубина залегания этой поверхности различная. Согласно А. И. Германову (1955), в условиях интенсивного и более или менее продолжительного водообмена в породах, не содержащих органических веществ (нефть, уголь и пр.), кислород проникает на сотни метров, а в отдельных случаях возможно до глубины 1 км и более, считая от уровня подземных вод.

В восстановительной обстановке кислород отсутствует. Появляются такие газы, как NH_3, H_2S. Величины E_h низкие, часто ниже 0. Важнейшими агентами восстановительных реакций в природных водах являются микроорганизмы, разлагающие органическое вещество. В условиях восстановительной среды трехвалентное железо и четырехвалентный марганец переходят в двухвалентную форму, сульфаты переходят в сульфиды. Присутствие в водах H_2S приводит к осаждению металлов, образующих нерастворимые сульфиды, т. е. Fe, Rb, Zn, Cu, Ag и другие.

Знание величины окислительно-восстановительных потенциалов для зоны окисления сульфидных месторождений позволяет делать выводы о миграционной способности отдельных элементов, в частности их концентрации и рассеяния. По данным А. И. Перельмана (1961а), в природных водах зоны гипергенеза (так называется верхняя часть литосферы, в которой геологические процессы протекают в условиях низких температур и давлений) величина E_h обычно колеблется от +700 до —500 мв. Поверхностные кислородные воды, а также грунтовые воды, содержащие свободный кислород, характеризуются величиной E_h, равной от +100 до +500 мв. Трещинно-грунтовые воды в изверженных породах даже на глубине 250—300 м имеют E_h более 0 (4—5 мв). Подземные воды, связанные с битуминозными породами или нефтяными залежами, имеют величину E_h значительно ниже нуля, местами до —500 мв.

Г. П. Вдовыкин (1963) изучал физико-химическое состояние пластовых вод Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна, относящихся в основном к первому (гидрокарбонатно-натриевому) типу. Им было выяснено, что если пластовые воды нефтяных месторождений северо-западного Предкавказья имеют E_h,

в среднем равное +90 мв (по 15 пробам), то E_h пластовых вод непродуктивных площадей возрастает до +223 мв. На величину окислительного потенциала влияет органическое вещество, содержащееся в водах.

Наличие сероводорода еще более снижает окислительно-восстановительный потенциал, что относится не только к пластовым водам, но и к водам замкнутых водоемов, в которых идут бактериальные процессы с продуцированием сероводорода. В сероводородной воде Майкопского газового месторождения E_h снижается до —142 мв, а в сероводородных водах озер Волгоградской степи до —195 мв. E_h пробы воды, отобранной из Азовского моря, равен +61 мв, а E_h вод лиманов снижается до +26 мв.

По данным Г. А. Соломина (1960), в условиях восстановительной среды закисное железо может присутствовать в водах в значительных количествах при любых значениях pH. Например, в грунтовых водах аллювиальных отложений р. Волги на отдельных участках содержание закисного железа достигает 10 мг/л. Такие концентрации обусловлены восстановительной средой в грунтовых водах. При откачке воды из скважин в подобных условиях во избежание забивания фильтров окислами железа следует устанавливать фильтры так, чтобы они постоянно находились ниже уровня воды, так как при выступании фильтров из воды под действием кислорода воздуха закисное железо будет переходить в окисное и заполнять отверстия фильтров.

3. РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ

Растворимость различных соединений того или иного химического элемента является одним из основных факторов, определяющих его роль в формировании химического состава природных вод. Точно так же водная миграция данного элемента в значительной степени зависит от этого фактора. Растворение воднорастворимых или включающих воднорастворимые минералы горных пород может происходить или путем прямого фильтрационного выщелачивания, или косвенным путем, в результате диффузионного перемещения солей в неподвижном поровом растворе при наличии разности концентраций. В процессе растворения твердого тела существенное значение имеют: размер растворяющейся поверхности, состав растворителя, определяющий величину концентрации насыщения, длительность контакта растворителя с твердым телом и свойства растворяющегося тела, характеризуемые соответствующим коэффициентом. Многочисленные физико-химические исследования показали, что значения этого коэффициента сильно изменяются в зависимости от скорости перемешивания или движения растворителя, формы

растворяемого тела, а также температуры и вязкости растворителя.

В случае отсутствия перемешивания, как это может быть в природных условиях соляного месторождения, скорость растворения соляного пласта будет в основном определяться коэффициентом диффузии ионов $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и других, причем процесс растворения будет весьма замедлен. В том же случае, если благодаря циркулированию растворяющие рассолы будут иметь интенсивное турбулентное перемешивание, солевой пласт будет растворяться значительно быстрее.

Нас более всего интересует растворимость тех солей, которые в основном создают минерализацию природных вод. Различные сочетания главнейших компонентов химического состава вод ($Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl', SO_4'', HCO_3', CO_3'', SiO_3'') имеют неодинаковую растворимость, поэтому для разных по степени минерализации вод характерен свой особый химический состав. Так, для пресных и весьма пресных вод характерными анионами являются SiO_3'' ,CO_3'', HCO_3', поскольку эти анионы с $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ образуют слаборастворимые соли. По мере роста минерализации главную роль приобретает сульфатный анион, который характерен для вод умеренной и повышенной минерализации. В высокоминерализованных водах сульфатный ион уступает свое первенство ионам хлора, образующим с главными катионами хорошо растворимые соли.

Класс силикатных и силикатно-гидрокарбонатных вод является начальным типом формирования природных вод (К. В. Филатов, 1961). На растворимость кремнекислоты оказывают наибольшее влияние природа вещества, температура и солевой состав вод. Влияние pH в интервале от 5 до 8, соответствующем большинству природных вод, незначительно (В. М. Красикова, 1961). Соли кальция и магния понижают растворимость кремнекислоты в большей степени, чем натрий, из анионов наибольшее влияние оказывают хлор- и нитратионы, значительно меньше сульфаты. По опытам И. И. Феофаровой (В. А. Ковда, 1946), осаждение из раствора $CaSiO_3$ наступает при концентрации SiO_3'' 100 мг/л, а в присутствии магния осаждение начинается при содержании SiO_3'' 60—70 мг/л. Силикатные и силикатно-гидрокарбонатные воды характеризуются обычно минерализацией не выше 100 мг/л.

Ионы HCO_3'(CO_3'') удерживаются в водах в качестве превалирующих анионов приблизительно до минерализации 1 г/л. Такое поведение этих ионов обусловлено соответствующей растворимостью кальциевых и магниевых карбонатов и гидрокарбонатов в водах Земли (М. Г. Валяшко, 1954). В некоторых случаях гидрокарбонаты продолжают играть заметную роль и в более минерализованных водах. На следующих стадиях минерализации превалирующая роль принадлежит сульфатным ио-

нам, которую они обычно сохраняют до границы солоноватых и соленых вод (35 г/л). Роль сульфатных ионов заметно снижается при достижении предела растворимости гипса, являющегося наименее растворимой солью из всех солей, образуемых ионами SO_4'' с главнейшими катионами ($Ca^{··}$, $Mg^{··}$, $Na^{·}$). Относительная роль ионов хлора по мере роста минерализации воды все время возрастает и в сильно минерализованных водах и рассолах эти ионы, как правило, являются превалирующими. Роль

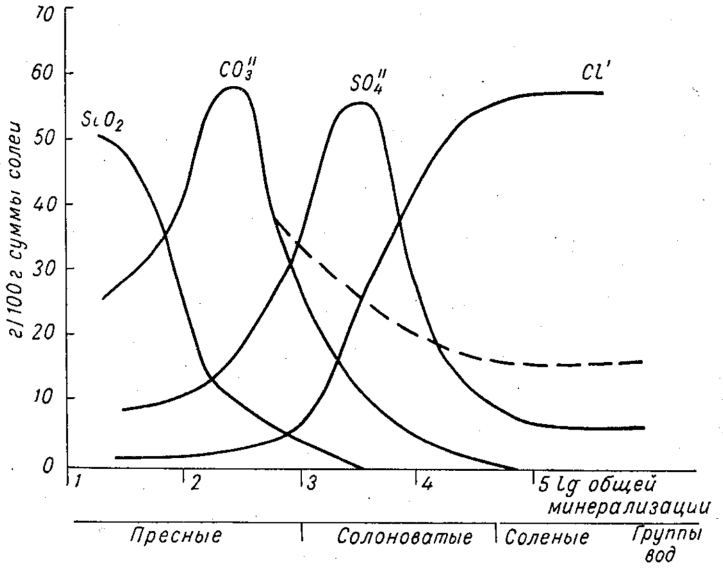


Рис. 13. Обобщающие кривые роли отдельных главных анионов в формировании минерализации природных вод, по М. Г. Валяшко.

анионов в формировании минерализации вод наглядно показана на схеме М. Г. Валяшко (рис. 13).

Из катионов наибольшее значение в формировании химических типов природных вод принадлежит кальцию. Широкая распространенность кальция и его способность с главными анионами давать соединения различной растворимости — от ничтожно растворимых ($CaSiO_3$, $CaHPO_4$, $CaCO_3$) до прекрасно растворимых ($CaCl_2$) — определяют его ведущую роль (М. Г. Валяшко, 1958). Ионы кальция доминируют в катионном составе слабоминерализованных вод. С ростом минерализации относительное содержание $Ca^{··}$ быстро уменьшается. При испарительном концентрировании природных вод, имеющем место в аридных условиях, непрерывно выводятся из раствора громадные количества кальция в виде $CaSO_4$ и $CaCO_3$. По этой

причине количество $Ca^{\cdot\cdot}$ в природных водах редко превышает 1 г/л, обычно его содержание значительно ниже. Только в глубинных хлоридных кальциевых рассолах содержание кальция выражается десятками граммов на килограмм.

Магний по своим химическим свойствам близок к кальцию, но миграция этих элементов протекает по-разному. Биологическая активность у магния выражена слабее, чем у кальция. Магний входит в состав многочисленных вторичных силикатов. Хотя магний присутствует почти во всех природных водах, вместе с тем очень редко встречаются воды, в которых доминирует магний. Обычно в маломинерализованных водах преобладает кальций, в сильно минерализованных — натрий. Однако лучшая растворимость сульфата и гидрокарбоната магния по сравнению с $CaSO_4$ и $Ca(HCO_3)_2$ способствует концентрированию $Mg^{\cdot\cdot}$ в природных водах. В минерализованных водах содержание $Mg^{\cdot\cdot}$ доходит до нескольких граммов на килограмм, а в рассолах — до десятков граммов на килограмм. По О. А. Алекину (1953), в природных водах гидрокарбонатного класса с общей минерализацией до 0,5 г/л соотношение $\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}$ колеблется в большинстве случаев от 4 до 2. С повышением минерализации до 1 г/л величина $\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}$ изменяется в интервале от 2 до 1, а при дальнейшем увеличении минерализации магний большей частью преобладает над кальцием. Изложенный вывод применим к водам, циркулирующим в осадочной толще. В водах же, связанных с современной корой выветривания изверженных пород, мы наблюдаем более широкое разнообразие в соотношениях кальция к магнию (Е. В. Посохов, 1961).

Ионы натрия по распространенности среди катионов стоят на первом месте. Все соли натрия обладают высокой растворимостью (табл. 6). Поэтому миграционные возможности натрия весьма широки. В этом отношении он уступает только иону хлора, так как $Na^{\cdot}$ может вступать в обменные реакции с поглощающим комплексом пород и, следовательно, выводиться из раствора. Последним объясняется наблюдаемое иногда отставание $Na^{\cdot}$ от Cl' в процессе роста минерализации воды. В водах низкой минерализации $Na^{\cdot}$ чаще всего занимает третье место по концентрации, хотя в коре выветривания изверженных пород нередко встречаются слабоминерализованные воды натриевой группы. С повышением минерализации содержание $Na^{\cdot}$ увеличивается и уже в водах, имеющих минерализацию несколько граммов на литр, $Na^{\cdot}$ в большинстве случаев становится преобладающим катионом.

В морской воде ионы натрия составляют около 84% от веса всех катионов. Количество их в рассолах выражается несколькими десятками граммов на килограмм. Большая часть ионов

натрия уравновешивается ионами хлора, образуя с ними весьма подвижное и устойчивое соединение, которое со значительной скоростью мигрирует, оставаясь в растворе. Меньшая, но все же значительная часть мигрирует в форме сернокислых солей и в значительно меньших количествах натрий мигрирует в форме неустойчивых углекислых солей.

Из сказанного можно заключить, что силикатные воды всегда будут мало минерализованы, гидрокарбонатные кальциевые воды будут относиться к группе пресных вод, хлоридные натриевые, хлоридные магниевые и хлоридные кальциевые воды могут достигать самых высоких стадий минерализации. Тем не менее в природных условиях указанная закономерность подтверждается не всегда. Можно привести немало примеров нахождения пресных и даже весьма пресных хлоридных натриевых, хлоридных магниевых и хлоридных кальциевых вод (Е. В. Посохов, 1960а). Такого рода исключения из общего правила, по-видимому, местами носят региональный характер и представляют специальный интерес.

Постепенное повышение минерализации подземных вод осуществляется за счет появления в воде более растворимых соединений. Этим обстоятельством некоторые исследователи пытаются объяснить хлоридно-кальциевый состав высокоминерализованных рассолов, поскольку хлорид кальция является наиболее растворимой солью. Однако такое толкование без указания источников появления в воде хлоридов кальция носит сугубо умозрительный характер.

Представление о растворимости главнейших солей, обусловливающих общую минерализацию природных вод, дает табл. 6.

Таблица 6

Растворимость солей в дистиллированной воде (при $t=18°$) (в граммах на литр)

$NaCl$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	Na_2CO_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$
358,6	558,1	731,9	168,3	354,3	2,01	193,9	0,022	0,013

Растворимость солей в воде зависит не только от их химической природы, но и от температуры, давления и от наличия в ней примесей.

Как видно из табл. 7, растворимость хлористого натрия мало меняется от повышения температуры. Растворимость же карбоната и сульфата натрия сильно возрастает. У сульфата кальция растворимость при 100° С равна 1,5 г/л, т. е. с увеличением температуры даже уменьшается. На растворимость кремнекислоты температура оказывает большое влияние. В системе

Таблица 7

Изменение растворимости солей в температурном интервале от 0 до 60° (в граммах на 100 г воды) (А. И. Дзенс-Литовский, 1957)

Соли	Температура, °С						
	0	10	20	30	40	50	60
NaCl	35,6	35,7	35,8	36,1	36,4	36,7	37,1
Na_2CO_3	7,0	12,5	21,5	40,8	50,0	—	46,6
Na_2SO_4	5,0	9,0	19,2	41,0	48,0	46,8	45,3

кремнекислота — вода, изученной в интервале от 0 до 200° С, зависимость растворимости от температуры носит линейный характер (В. М. Красикова, 1961). Температурный коэффициент равен 4 мг/л/градус, т. е. при 200° С растворимость кремнекислоты достигает 800 мг/л.

Как известно, растворимость данной соли падает в присутствии другой соли, имеющей с ней одноименный ион, и, наоборот, повышается, если в растворе находятся не одноименные ионы. Пределы растворимости $CaSO_4$ в присутствии различных солей сильно меняются. При наличии в растворе солей хлористого натрия более чем вчетверо увеличивается растворимость сульфата кальция (при содержании NaCl 1,3018 мол/л растворимость $CaSO_4$ равна 0,853 г на 100 мл раствора). В присутствии Na_2SO_4 растворимость $CaSO_4$ сначала уменьшается до 1,4 г/л (при 16,36% Na_2SO_4), а затем снова возрастает до 2,6 г/л (при 222,6 г/л Na_2SO_4). В присутствии $MgSO_4$ растворимость $CaSO_4$ падает до 0,5 г/л. Хлористый магний стимулирует растворимость $CaSO_4$. Резко снижается растворимость $CaSO_4$ в присутствии $CaCl_2$. При содержании $CaCl_2$ 7,3 г/л растворимость $CaSO_4$ понижается до 1,3 г/л (при 25°); а при содержании $CaCl_2$ 280 г/л растворимость $CaSO_4$ составляет всего 0,2 г/л (Е. Ф. Станкевич, 1959).

Опыты А. М. Кузнецова (1946) показали, что хлористый натрий и хлористый магний, повышающие растворимость $CaSO_4$, в присутствии хлористого кальция не проявляют этого своего стимулирующего действия. По данным же Е. Ф. Станкевича (1959), в природе местами создаются условия, при которых с увеличением содержания хлористого кальция в растворе не происходит выпадения его сернокислых солей, несмотря на значительное содержание сульфатного иона. Автор высказывает предположение о наличии в подобных случаях каких-то стабилизаторов, задерживающих выпадение $CaSO_4$.

Исследования В. М. Левченко (1950) влияния хлористого

натрия на растворимость сульфата кальция показали, что максимального значения 7,48 г/л растворимость этой соли достигает при содержании в растворе NaCl 130 г/л, а при содержании NaCl 293 г/л растворимость $CaSO_4$ снижается до 5,19 г/л. По данным экспериментов Э. Б. Штерниной (1949), при нарастании концентрации NaCl до 150 г/л растворимость гипса резко повышается, а при дальнейшем ее росте начинает постепенно снижаться.

Растворимость карбоната кальция увеличивается в присутствии таких солей, как хлористый натрий и сернокислый магний. Согласно В. М. Левченко (1950а), растворимость $Ca(HCO_3)_2$ при росте концентрации NaCl от 0 до 21 г/л увеличивается примерно в два раза при 25° в равновесии с атмосферным содержанием углекислоты. В. Я. Еременко (1955) в результате проведенных им экспериментов пришел к следующим выводам: по мере роста концентрации $MgSO_4$ количество $CaCO_3$, переходящее в раствор, сначала растет, а затем уменьшается. Максимальная концентрация $Ca(HCO_3)_2$, равная 480 мг/л, наблюдается в растворе, содержащем 183 г/кг $MgSO_4$. Снижение концентрации $Ca(HCO_3)_2$ в растворе при более высокой концентрации $MgSO_4$ обусловлено выпадением в осадок $CaSO_4$.

Растворимость карбонатов щелочных земель резко возрастает при увеличении в воде содержания углекислого газа. Растворение карбонатов, например $CaCO_3$, идет по схеме: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$. В результате этой реакции в воде появляются гидрокарбонаты кальция, растворимость которых в обычных условиях достигает 200—300 мг/л. В присутствии больших количеств CO_2 растворимость $Ca(HCO_3)_2$ может превосходить грамм в литре (углекислые минеральные воды) (табл. 8).

Таблица 8

Растворимость углекислого кальция в зависимости от количества CO_2 при 16° (Н. И. Горбунов, 1957)

Содержание CO_2 в воздухе, %	Растворимость $CaCO_3$, г на 1 л воды		pH
	по Шлезингу	по Вигнеру	
0,00	0,0131	0,0131	10,23
0,03	0,0634	0,0627	8,48
0,30	0,1334	0,1380	7,81
1,00	0,2029	0,2106	7,47
10,00	0,4700	0,4889	6,80
100,00	1,0986	1,0577	6,13

При увеличении температуры растворимость карбонатов кальция и магния сильно уменьшается. Растворимость $MgCO_3$ в воде, насыщенной CO_2, с увеличением температуры от 13 до 100° уменьшается от 28,4 до 0,0 г/л. Отсюда следует, что гидрокарбонатные кальциевые и магниевые воды в глубинных условиях существовать не могут.

Присутствие в природном растворе тех или иных элементов определяется его химическим составом. Хлориды Cs, Rb, Sr, Ba, Ra обладают повышенной растворимостью, что способствует удержанию этих элементов в хлоридных глубинных рассолах. Хлориды тяжелых металлов тоже обладают повышенной растворимостью, но могут быть высажены из раствора сероводородом.

В рассолах устойчивы также бром и йод, так как соединения их со щелочными и щелочноземельными элементами обладают хорошей растворимостью.

Бор и особенно фтор высаживаются из растворов ионами щелочных земель, поэтому в повышенных количествах они содержатся лишь в водах натриевой группы.

Обогащение вод солями совершается не только путем простого растворения. Природные растворы образуются также при гидролитическом расщеплении некоторых минералов. К числу минералов, непосредственно в воде не растворимых, но способных гидролитически расщепляться, относятся различные силикаты — алюмосиликаты, феррисиликаты и прочее, составляющие 75% всех минералов земной коры. Под влиянием воды и углекислоты при выветривании они отдают в раствор основания $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$. Указанные основания образуют, соединяясь с CO_2, углекислые и двууглекислые соли или при соответствующих условиях дают сульфатные и хлоридные соли.

Своеобразные гидрохимические условия создаются в рудных месторождениях, омываемых подземными водами. Г. Б. Свешников (1963) рассматривает рудное тело как некий сложный гальванический элемент, который возникает при наличии электронной проводимости руд и изменений в химическом составе вод, циркулирующих на разных глубинах. В результате действия электрических токов происходит электрохимическое растворение некоторых минералов и обогащение вод ионами тяжелых металлов, входящих в состав этих минералов.

4. ДИФФУЗИЯ

Диффузия — это самопроизвольно протекающий процесс взаимного перемешивания (растворения) соприкасающихся веществ, обусловленный тепловым движением их частиц и направленный в сторону выравнивания концентрации раствора по всему объему системы (А. Г. Кульман, 1961). Диффузионное перемещение солей в водоносных горизонтах и горных породах

представляет собой движение ионов в поровом растворе, который при этом может оставаться неподвижным. Движение происходит под влиянием разности концентраций солей (градиента концентрации $-\frac{dc}{dx}$) в разных участках породы. Процессы диффузии имеют особое значение для глинистых пород, где прямое фильтрационное взаимодействие сильно затруднено или невозможно вследствие ничтожной проницаемости этих пород (диффузионное выщелачивание и засоление).

В статье С. И. Смирнова (1963) дано следующее описание механизма диффузионного процесса. К поверхности растворяющегося тела прилегает тонкий пограничный слой жидкости (толщина слоя оценивается величиной порядка 10^{-2} — 10^{-4} см), именуемый диффузионным слоем. За пределами этого слоя концентрация растворяющегося вещества во всем объеме жидкости постоянна. В самом диффузионном слое концентрация меняется от максимального значения на поверхности тела, которое соответствует насыщению, до концентрации, наблюдающейся в объеме жидкости. Эта разность концентраций вызывает в пределах слоя диффузионный поток вещества, пропорциональный градиенту концентрации (первый закон Фика):

$$I_д = -D \operatorname{grad} C,$$

где $I_д$ — вектор диффузионного потока; $\operatorname{grad} C$ — градиент концентрации; D — коэффициент диффузии.

Закон Фика установлен для молекулярной диффузии в неподвижной жидкости. При движении жидкости продукты растворения уносятся потоком и в этом случае указанная формула не применима для расчета.

Исходя из закона Фика, скорость растворения можно полагать пропорциональной разности концентраций; однако в настоящее время доказано, что закон Фика является лишь приближенным и в действительности скорость диффузии, а следовательно, и скорость растворения пропорциональны разности химических потенциалов (Н. А. Огильви, 1959).

Различают свободную и вынужденную конвекцию. В случае свободной конвекции причиной конвективного движения является та же разность концентраций или температур, которая вызывает диффузионный поток вещества. Если же движение вызывается любыми внешними силами, например напорным градиентом, говорят о вынужденной конвекции. Полный поток вещества при вынужденной конвективной диффузии (С. И. Смирнов, 1963)

$$I = I_д + I_к = -D \operatorname{grad} C + VC,$$

где $I_к = VC$ — конвективный член; V — скорость движения жидкости и направление вектора; C — концентрация.

При $V=0$ $I=I_д$, т. е. имеет место молекулярная диффузия.

При $\text{grad}\, C = 0$, $I = I_к$ в системе наблюдается только конвекционный поток с концентрацией раствора, соответствующей его насыщению.

Процессы диффузии изучались почвоведами. Полученные Б. Б. Полыновым и С. А. Быстровым (1932) данные показали, что при диффузии солей, растворенных в почвах и в грунтовых водах, хлориды диффундируют быстрее, чем сульфаты. К такому же выводу на основании своих экспериментов пришли С. И. Долгов и З. И. Каменева (1937). Меньшую подвижность SO_4 они объясняют большими размерами гидратированных сульфатных ионов. Согласно экспериментам других почвоведов (Н. А. Комарова, 1937), скорость диффузии солей увеличивается с повышением влажности почв; она значительно больше при движении вниз, чем вверх. Нижний предел влажности почв, при котором прекращается передвижение солей в горизонтальном направлении, равен 10—12%.

Количественных оценок скорости диффузионного процесса произведено очень немного. По данным экспериментов, проводившихся в условиях, далеких от природных, величина коэффициента диффузии (D) молекул и ионов в водных растворах порядка 1 см^2/сутки. Согласно результатам опытов по диффузионному выщелачиванию (В. А. Приклонский и Н. А. Окнина, 1960), в спондиловых глинах коэффициент диффузии Cl-иона колеблется от 0,404 см^2/сутки (при содержании карбонатов 35,6%) до 0,143 см^2/сутки (при содержании карбонатов 5%). Уменьшение температуры от 20 до 5° снижает коэффициент диффузии в 2—3 раза. Проведенные ими же аналогичные исследования на мергелистых породах кунгурского яруса показали, что скорость диффузионного выщелачивания хлоридов с 1 м^2 поверхности породы колеблется от 52,6 до 208,1 г/сутки; скорость выщелачивания сульфатов с 1 м^2 поверхности меньше (от 7,86 до 32,2 г/сутки).

По данным экспериментов Н. П. Затенацкой (1963), среднее значение коэффициента диффузии ионов хлора для аральских глин равняется 0,31 см^2/сутки при влажности породы 24% и пористости 40,4%, для чеганских глин — 0,24 см^2/сутки при влажности 29% и пористости 42%. Понижение коэффициента диффузии Cl' в чеганских глинах вызывается, по предположению названного автора, ускоренным осмотическим передвижением воды в них по сравнению с передвижением в аральских глинах; ускоренное осмотическое передвижение выравнивает градиент концентрации поровых вод и замедляет диффузионное перемещение Cl' в породе.

Н. Н. Маслов и В. Г. Науменко (1957) исследовали скорость растворения нескольких разновидностей чистого природного гипса в дистиллированной воде, водонасыщенных песках и гравии. Площадь выщелачивания при этом варьировала в преде-

лах от 30 до 306 м². Интенсивность растворения в сильной степени зависит от условий взаимодействия жидкой и твердой фаз. Опыты проводились как в неподвижном, так и в подвижном растворителе, т. е. в условиях свободной и вынужденной конвекции. В первом случае, который нас более интересует, отсутствовало принудительное перемешивание жидкости.

Интенсивность растворения гипса в неподвижном растворителе определялась более чем в 600 опытах, из которых было установлено:

а) скорость растворения чистого природного гипса при диффузионном переносе продуктов растворения измеряется долями миллиграмма с 1 см² в сутки;

б) при конвекционном переносе вещества под влиянием гравитационного фактора (образец вверху, вода внизу) интенсивность растворения в среднем 46 мг с 1 см² в сутки.

В результате серии опытов было установлено, что скорость растворения физически близких разновидностей гипса (при прочих равных условиях) определяется скоростью фильтрации растворителя.

Кроме того, опытами установлена длина пути фильтрации, на котором раствор достигает насыщения и перестает быть агрессивным по отношению к гипсу. Путь насыщения водного растворителя сернокислым кальцием в реальных условиях, встречающихся в природе и гидротехническом строительстве (при подвижном растворителе), может измеряться расстояниями от нескольких десятков сантиметров до нескольких десятков и сотен метров в зависимости от скорости фильтрации, раскрытия трещин и ориентации потока по отношению к растворяющейся породе.

Н. А. Огильви (1959) вывел формулу для нахождения длины пути, на котором вода на 95% насыщается компонентом i (полное насыщение будет при $z=\infty$):

$$L = 2{,}47\,\frac{w}{C_i^{\text{пр}}\rho\lambda_i RT},$$

где w — скорость фильтрации; $C_i^{\text{пр}}$ — концентрация компонента i в предельном состоянии полного физико-химического равновесия; ρ — плотность породы; λ_i — константа скорости растворения, зависящая от физических и химических свойств твердой и жидкой фаз; R — газовая постоянная; T — температура (по абсолютной шкале).

Из формулы вытекает, что длина пути насыщения пропорциональна скорости фильтрации. Если в гипсоносном массиве, закарстованном на глубину 10—20 м, гидравлические уклоны карстовых вод возрастают в 10 раз, то, по мнению Н. А. Огильви, зона интенсивного карстования может увеличиться до 100—200 м. Подземные воды, двигающиеся с большой скоростью

в трещиноватых породах, часто оказываются ненасыщенными солями, содержащимися в этих породах. В качестве примера Н. А. Огильви указывает на ненасыщенность минеральных вод Цхалтубо по отношению к $CaCO_3$, хотя эти воды проходят по трещинам в мощной толще известняков баррема. При малых же скоростях стадия насыщения достигается на коротких путях циркуляции.

Диффузионные процессы приводят к перераспределению солей в неравномерно засоленных толщах и сопровождаются явлениями осмоса, катионного обмена, образованием новых минералов и т. д. Это перераспределение солей и сопутствующие ему процессы могут быть причиной изменения минерализации и химического состава вод. Однако слабая изученность подобных явлений затрудняет количественную оценку их с этой точки зрения в природе. Надо иметь в виду, что скорость диффузии, будучи пропорциональна градиенту концентрации, постепенно замедляется и прекращается при выравнивании концентрации, отчего диффузионный эффект действует на ограниченное расстояние и, следовательно, только в условиях вынужденной конвекции может явиться существенным фактором переноса вещества.

Процессы диффузии солей в породах замедляются и осложняются одновременно идущими в противоположных направлениях процессами осмоса и капиллярного осмоса. Если скорость движения подземных вод чрезвычайно мала или равна нулю, что имеет место в гидрогеологически замкнутых структурах, то действие диффузии вряд ли может заметно отразиться на химизме вод даже в ходе геологического времени. В застойных условиях нередко прослеживаются водоносные горизонты с различными по минерализации и составу водами, отделяющиеся друг от друга слоями глин небольшой мощности. Наблюдения показывают, что выщелачивание солей путем диффузии в природных условиях имеет ограниченные размеры. Соляные залежи сохраняются в недрах земли в течение геологических периодов, если прикрывающие их рассолы будут неподвижными, даже при наличии залегающих выше горизонтов с пресной водой (Г. В. Короткевич, 1961).

В практически водонепроницаемых глинистых породах, где прямая фильтрация воды при обычных гидравлических градиентах исключается, прямого фильтрационного выщелачивания, очевидно, быть не может. Однако если подобные глинистые породы, как это нередко бывает, трещиноваты или включают песчаные фильтрующие прослои, то в них может происходить диффузионное перемещение солей, приводящее в зоне интенсивного обмена к их рассолению (В. А. Приклонский, Н. А. Окнина, 1960).

Когда соприкасаются две среды с иловыми водами неодинаковой солености, то можно ожидать диффузии солей из слоев

с большей минерализацией иловых вод в слои с меньшей их минерализацией. Так, например, в вертикальном разрезе донных отложений Черного моря находятся осадки бассейнов, резко различных по солености. Здесь установлено постепенное падение содержания хлора (и, стало быть, общей минерализации иловой воды) сверху вниз по колонке. Содержание хлоридных ионов в поровых водах непрерывно падает от придонных современных отложений (12,2—12,4‰) к древнечерноморским и от последних к новоевксинским, достигая минимальной величины 4‰ на глубине около 5 м от верхней границы новоевксинских отложений.

Нарисованная картина распределения солености исследователями интерпретируется по-разному. Согласно С. В. Бруевичу и О. В. Шишкиной (1959), диффузия солей между осадками либо отсутствует, либо имеет ничтожную величину. Неодинаковая же степень засоленности донных отложений отражает различную стадию осолонения новоевксинского, древнечерноморского и современного морских бассейнов.

Совершенно другое объяснение дает Н. М. Страхов (1963). Он рассматривает осолонение иловых вод верхней части новоевксинских отложений как явление вторичное, обязанное диффузии в них солей из наддонной воды и современных отложений. До диффузии первичная хлорность новоевксинских осадков на всем их разрезе была около 4‰ — минимальной из найденных до сих пор цифр, а общая минерализация около 8‰, т. е. довольно близко отвечала современной каспийской. Таким образом, диффузия расценивается в качестве основного фактора изменения солености иловых вод новоевксинских отложений.

Согласно Н. М. Страхову, диффузия эта могла произойти лишь с начала древнечерноморской эпохи, т. е. длиться всего около 5000—8000 лет. За это время соленые воды в одних случаях опустились всего на 5 м, а в других на 8—10 м. Отсюда следует, что скорость диффузии колеблется в разных участках Черного моря от 1 до 2 мм в год в зависимости от неодинаковой проницаемости разных илов в разных разрезах. Свои расчеты Н. М. Страхов считает ориентировочными.

Поскольку в данных отложениях Черного моря более минерализованные воды залегают вверху, а менее минерализованные — внизу, то скорость диффузии здесь усиливается действием гравитационного фактора. При противоположном распределении солености осадков диффузия происходила бы во много раз медленнее и, возможно, ее влияние вообще не отразилось бы на солености менее минерализованных в этом случае верхних слоев.

5. ОСМОС

Осмос относится к числу явлений, непосредственно связанных с изменением концентрации растворителя. Явление это имеет место, когда в соприкосновение приходят два раствора

разной концентрации, отделенные друг от друга полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей прохождению частиц растворенного вещества. Подобными свойствами полупроницаемости обладает большинство тканей живых организмов. При осмотических процессах растворитель диффундирует в направлении выравнивания концентрации двух растворов, соприкасающихся между собой через полупроницаемую перепонку.

Осмотические силы, зависящие от присутствия в поровом растворе тех или иных электролитов, при высокой концентрации последних могут достигать десятков и сотен атмосфер. Развивающееся в сосуде с полупроницаемой стенкой давление называется осмотическим давлением, которое подчиняется определенным количественным закономерностям, установленным Вант-Гоффом. В слабозасоленных породах осмотическое давление обычно находится в пределах 1—2 атм. и меньше. Осмотическое передвижение воды можно рассматривать как диффузию молекул воды в сторону их меньшей концентрации — из менее засоленных в более засоленные толщи и участки пород. Это перемещение взаимно связано с процессами диффузионного перемещения солей, идущего в противоположном направлении.

Исследования Б. Ф. Рельтова и Н. А. Новицкого (1954) показывают, что при больших градиентах концентраций растворенных в воде веществ скорости осмотической фильтрации в глинах могут во много раз превышать скорости гравитационной фильтрации.

Иногда говорят о термоосмосе и капиллярном осмосе. Первый представляет собой движение воды в пленках под влиянием разности температур, второй — передвижение воды в капиллярах вследствие разности концентраций на разных расстояниях от поверхности раздела вода — минерал.

Осмотическое давление поровой воды в водонасыщенной глине может сильно увеличить или уменьшить напор воды при гравитационной фильтрации и даже изменить его знак. При большой разности концентраций раствора по обе стороны слоя глины осмотическое давление может даже вызвать фильтрацию воды из области с малым напором в область с большим напором (С. А. Роза, 1957). Подобные явления наблюдаются в грунтах, содержащих воднорастворимые соли, значительное количество глинистых частиц и достаточно влажных.

П. Н. Палеем (1948) была выдвинута гипотеза «осмотического сгущения подземных вод», при помощи которой он объясняет происхождение рассолов в осадочных толщах. К числу главных факторов, вызывающих увеличение концентрации растворов в осадочных толщах, П. Н. Палей относит осмос. Осмотический процесс сгущения подземных вод рассматривается как общее явление, лишь в разной степени заслоняемое другими

процессами. Осадочная порода представляется как пачка коллоидных мембран. Согласно автору гипотезы, при осмотическом процессе вода в неодинаковой степени поглощается с двух сторон коллоидной мембраны. Вода поглощается мембраной с той стороны, где выше упругость ее пара, и отдается там, где упругость ниже. В то же время, чем ниже упругость паров раствора, тем выше осмотическое давление.

В осадочной толще мощностью 2—3 км наверху залегают обычно пресные воды с температурой примерно 10° С, а на глубине 1500 м — рассолы с температурой порядка 60° С. Упругость пара чистой воды при 10° равна 9,2 мм, а упругость пара крепкого рассола (30 г NaCl на 100 г воды) при 60° С равна 188,5 мм ртутного столба. Отсюда П. Н. Палей приходит к выводу, что осмотический перенос воды направлен снизу вверх. Поскольку геотермический градиент и наличие коллоидных частиц в осадочных породах — явления, общие для всей земной коры, осмотический процесс сгущения, по заключению П. Н. Палея, тоже является общим явлением.

Изложенная гипотеза не опирается на экспериментальные данные и носит абстрактный характер. В ней за основу берется один фактор и пренебрегается влиянием других физико-химических и физических факторов, имеющих равноценное значение.

Для объяснения причины образования высокоминерализованных подземных вод иногда привлекается так называемый «фильтрационный эффект» С. Д. Коржинского (1947). Сущность его заключается в том, что при движении природного раствора через пористые среды растворенное вещество при определенных условиях отстает от растворителя. Именно, при течении через грубые фильтры раствор течет слитно, а при течении через тонкие фильтры растворитель и растворенное вещество перемещаются до некоторой степени независимо с различной скоростью.

Фильтрационный эффект может вызвать задержку и отставание растворенного вещества от растворителя, в результате чего перемещается не все вещество, а какая-то его часть, остальная часть остается или в порах фильтрационного слоя или за счет нее обогащается та жидкость, которая не прошла через этот слой. Величина фильтрационного эффекта зависит от пористости фильтрующей среды, а также от свойства фильтруемого вещества, от радиусов гидратированных ионов, коэффициента диффузии и концентрации растворов. Плотные породы, пропуская малые количества растворителя, могут оказаться практически непроницаемыми для некоторых из растворенных веществ. С повышением температуры фильтрационный эффект уменьшается. Повышение давления вызывает возрастание скорости фильтрации и увеличение количества задерживаемого вещества. Чем меньше концентрация раствора, тем больше фильтрационный эффект.

С. Д. Коржинский своими исследованиями установил роль и значение фильтрационного эффекта для явлений метаморфизма и метасоматоза пород, а также образования ореолов рассеяния элементов, выносимых из магматических пород. Дальнейшие экспериментальные исследования показывают (В. А. Жариков, Т. Н. Дюжикова, Э. М. Максакова, 1962), что при просачивании растворов через тонкопористые среды происходит дифференциальное перемещение вещества. В результате различной скорости фильтрации анионов и катионов при просачивании растворов через тонкопористые среды возникает кислотно-основной фильтрационный эффект, при котором анионы, двигаясь с большей скоростью, чем катионы, вызывают сопряженное изменение концентрации водородных ионов, приводя к образованию зоны повышенной кислотности. Величина коэффициента фильтрационного эффекта зависит от концентрации, состава растворов и характеристики фильтра.

Роль рассматриваемого фактора в формировании химического состава подземных вод представляется пока неясной. Некоторые гидрогеологи предполагают, что там, где по направлению течения породы становятся менее проницаемыми для растворенного вещества, концентрация последнего в силу действия указанного эффекта должна возрастать. Фильтрационным эффектом они объясняют также бóльшую минерализацию подземных вод в прослоях суглинков и глин и меньшую — в песках. В частности, американский геолог Де Ситтер (1947), рассматривая действие горных пород как полупроницаемых фильтров, объяснял фильтрационным эффектом генезис нефтяных минерализованных вод.

В. В. Красинцевой (1951) были поставлены опыты фракционного изучения выделяющихся и остающихся в глинах растворов при сжатии глин. Эти опыты показали, что концентрация выделяющихся растворов понижается по мере повышения давления, в то же время в самих отжатых образцах глин остаются более концентрированные растворы, минерализация которых увеличивается вместе с длиной пути фильтрации и уплотнением глин. Автор считает свои эксперименты «сугубо предварительными», но тем не менее приходит к выводу о наличии эффекта фильтрации при отжатии глин.

П. А. Крюков (1958), основываясь на своих экспериментальных данных по исследованию состава водных выжимок из пород, считает указанную трактовку происхождения подземных минерализованных вод неверной. Если бы такой фильтрационный эффект наблюдался, то остающийся в грунтах раствор должен был бы быть более концентрированным, чем выделенный. Однако произведенный П. А. Крюковым расчет баланса хлористого натрия в выполненных им опытах отжимания растворов из глин показывает, что остающийся раствор имеет зна-

чительно меньшую концентрацию, чем выделенный. Эффект понижения концентрации в процессе отжимания растворов представляет интерес как фактор изменения состава природных растворов в естественных условиях.

В связи с обсуждаемым вопросом заслуживают внимания результаты исследования фильтрации жидкостей через песчаники, произведенные Энгельхардтом и Тунном (1955). Авторы пришли к выводу, что движение подземных вод зависит не только от гидравлических градиентов, но и от концентрации в них солей, причем глинистые песчаники могут служить барьером для слабоконцентрированных вод и гораздо быстрее пропускать высококонцентрированные растворы.

Интересно отметить, что при фильтрации через сухие грунты может наблюдаться эффект не понижения, а повышения концентрации раствора за счет связывания воды твердой фазой.

6. ГРАВИТАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ

Гравитационная дифференциация заключается в том, что под влиянием сил тяготения происходит расслоение земного вещества по величине плотности. Именно этим объясняется нарастание плотности воздуха в атмосфере сверху вниз, увеличение минерализации воды с глубиной в океане, морях, озерах и ряд особенностей строения оболочки Земли. Аналогичная дифференциация может происходить и в артезианском бассейне при наличии гидрогеологической связи между водоносными горизонтами. Различные по степени минерализации подземные воды стремятся занять гипсометрическое положение в соответствии с их удельным весом. Это является одной из причин часто наблюдаемого возрастания минерализации подземных вод по мере приближения к кристаллическому фундаменту.

Механизм перемещения вод с разным удельным весом в пористой среде хорошо иллюстрирован экспериментами М. Г. Валяшко (1963). Подобное перемещение осуществляется струями тяжелых рассолов вниз, а струями более легких вод — вверх. При этом растворы с различным удельным весом ведут себя в значительной мере как несмешивающиеся жидкости. Равновесие наступает тогда, когда жидкости распределяются по удельному весу: с большим — внизу, с меньшим — вверху. Наличие глинистых труднопроницаемых прослоев, не меняя явления, по существу замедляет приход к равновесию.

Возможность конвекционного перемешивания подземных вод с различным удельным весом признается многими исследователями. Однако в достаточно мощных слоях глин передвижение гравитационной воды под действием силы тяжести сильно затруднено или исключено. Поэтому даже в закрытых артезианских бассейнах можно наблюдать иногда залегание менее

минерализованных рассолов под более минерализованными, если между ними имеется глинистый водоупор.

Гравитационной дифференциацией вод по удельному весу трудно объяснить происхождение глубинных рассолов типа IIIб. В связи с этим К. В. Филатовым (1956) была выдвинута гипотеза гравитационной дифференциации ионов растворенных в подземных водах солей в условиях платформенных депрессий. Величина гравитационных сил при ничтожной массе ионов весьма мала по сравнению с другими силами, воздействующими на эти ионы в подземных водах, тем не менее автор гипотезы считает, что постоянство и направленность в одну сторону гравитационных сил на протяжении миллионов лет будут оказывать воздействие на разделение ионов соответственно их «ионной плотности». В результате этого ионы с наибольшей плотностью в течение геологической истории земной коры должны иметь преимущественное преобладание в нижних горизонтах осадочных пород.

Согласно К. В. Филатову, по величине «ионных плотностей» анионы и катионы располагаются в следующем порядке:

$$HCO_3' < SO_4'' < Cl' < Br' < I'; \quad K^{\cdot} < Na^{\cdot} < Ca^{\cdot\cdot} < Mg^{\cdot\cdot}.$$

Следовательно, гидрокарбонатные воды с преобладанием анионов HCO_3' и с наименьшей плотностью размещаются в верхней части гидрохимического профиля. Сульфатные воды с преобладанием иона SO_4'' распределятся ниже, и, наконец, в нижнем горизонте профиля сосредоточатся воды с преобладающим анионом Cl' и наибольшей анионной плотностью. Такое чередование зон как раз наблюдается во многих артезианских бассейнах. Распределение же катионов по вертикальному профилю подземных вод не отвечает соотношению их ионных плотностей. Как известно, в верхней зоне воды обычно гидрокарбонатные кальциевые, а в самой нижней зоне хлоридные натриевые или кальциево-натриевые.

Наиболее серьезной критике рассмотренная гипотеза подверглась с физико-химических позиций. По мнению Н. А. Огильви (1958), поле силы тяжести вызывает лишь незначительное возрастание концентрации растворенных веществ с глубиной, значительно меньшее, чем это наблюдается фактически в ряде артезианских бассейнов. Гравитационное расслоение в подземных водах безусловно имеется, но проявляется оно лишь в очень небольшой степени и в исключительных условиях, когда мы имеем дело с мощными толщами слаборастворимых фильтрующих пород. Взаимное влияние одних растворенных веществ на другие имеет большее значение для равновесного состава подземных вод, чем поле силы тяжести.

О. П. Лебедев (1960) произвел ориентировочный подсчет изменений ионных концентраций подземных вод, которые могли

бы иметь место при распределении ионов по вертикали под действием силы тяжести. При этом имеется в виду, что распределение ионов в растворе подчиняется закону Больцмана. На основании произведенного расчета изменение концентрации частиц по вертикали в два раза может произойти в интервале высот в несколько тысяч метров. В природе же повышение ионных концентраций растворов в несколько раз наблюдается на глубине в несколько десятков метров. Исходя из этого несоответствия, автор ставит под сомнение гипотезу К. В. Филатова.

О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов (1957), признавая заслугу К. В. Филатова в том, что он первый сделал попытку объяснить особенности вертикальной зональности подземных вод явлениями, происходящими в самих водных растворах, в то же время подчеркивают ошибочность его гипотезы. Представления К. В. Филатова о распределении ионов по вертикали соответственно значениям величины, названной им «ионной плотностью», не согласуются с установленным характером движения частиц водных растворов. И, кроме того, как отмечают упомянутые два автора, полученное К. В. Филатовым совпадение «ионных плотностей» с наблюдаемой зональностью является недоразумением, так как при подсчете «ионной плотности» им были использованы устаревшие значения радиусов ионов HCO_3' и SO_4''.

Основываясь на результатах изучения структуры воды и водных растворов, явлении самодиффузии и гидратации ионов, О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов предлагают другое объяснение главнейших особенностей вертикальной гидрохимической зональности. Они связывают эти особенности с процессами, протекающими в водных растворах в условиях медленного движения артезианских вод из верхних горизонтов литосферы в глубокие артезианские пласты, т. е. в область больших давлений, и далее к очагам разгрузки.

Тепловое движение частиц в жидкостях состоит из колебаний частиц около некоторых временных положений равновесия и из скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее. Это движение называется трансляционным, оно соответствует самодиффузии частиц жидкости, т. е. является переносным. Молекулы H_2O в воде и водных растворах электролитов совершают в среднем до тысячи колебаний около одного из временных положений равновесия, а затем скачкообразное перемещение на расстоянии около 2,8 Å в соседнее временное положение равновесия. В условиях, когда общее движение водных растворов в виде направленных потоков происходит крайне медленно, трансляционное движение ионов и молекул воды раствора приобретает особое значение. Для того, чтобы частица могла выйти из положения равновесия и совершить скачок, она должна обладать некоторым запасом энергии,

достаточным для преодоления притяжения своих ближайших соседей. Эта энергия называется энергией активации.

Если по соседству с молекулой воды в растворе оказывается ион, то энергия активации скачка молекулы меняется. Одни ионы (HCO_3', CO_3'') ослабляют трансляционное движение молекул воды, находящихся в их ближайшем окружении, другие ионы (почти все анионы, из катионов K^+, а также Pb^+, Cs^+), наоборот, усиливают трансляционное движение ближайших молекул воды.

Влияние давления на энергию активации скачков отдельных ионов и молекул воды в растворах различно по знаку. У распространенных в природных водах ионов самодиффузия усиливается с ростом давления, а у молекул воды, наоборот, уменьшается. Путем математических выкладок О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов доказывают, что увеличение давления с глубиной вызывает возникновение дополнительного потока ионов вниз, накладывающегося на общее движение артезианских вод в более глубокие зоны. Этим они объясняют первую общую черту гидрохимической зональности — нарастание минерализации с глубиной.

Для разных ионов дополнительные потоки и соответственно дополнительные скорости в направлении возрастания давления различны. У гидратирующихся ионов (большинство катионов, а также HCO_3' и CO_3'') дополнительные скорости значительно меньше по сравнению с ионами, характеризующимися отрицательной гидратацией (большинство анионов).

По величине дополнительных скоростей движения вниз анионы располагаются в ряд: $HCO_3' < SO_4'' < Cl' < Br' < I'$. С этим и связана обычно наблюдаемая вертикальная гидрохимическая зональность артезианских вод по анионам. Чем медленнее нисходящее движение какого-либо аниона, тем меньше глубина, начиная с которой он практически уже почти исчезает из состава артезианских вод.

Образование зональности обусловливает возникновение градиентов концентрации в растворах, что неизбежно ведет к возникновению диффузионных потоков вещества в направлении выравнивания концентрации. При некоторых условиях диффузия могла бы подавлять процессы, ведущие к образованию вертикальной зональности. Однако процесс диффузии затруднен встречным потоком вод, движущихся вниз. Чем медленнее нисходящее движение, тем сильнее проявляется диффузия. С другой стороны, большие скорости движения вод неблагоприятны для образования зональности, так как процессы самодиффузии не успевают проявиться. Существуют какие-то величины скоростей нисходящего движения, являющиеся определенными для образования зональности.

Общее количество катионов в нисходящих дополнительных

потоках эквивалентно анионам, так как понятно, что движение разных ионов происходит при условии соблюдения электронейтральности раствора в целом. Однако дополнительные скорости нисходящих потоков у большинства катионов различаются гораздо меньше, чем в случае анионов. Поэтому вертикальная гидрохимическая зональность, связанная с влиянием роста давления на процессы самодиффузии, должна проявляться по катионам менее отчетливо. В случае катионов можно говорить лишь о тенденции распределения их по вертикали.

Для рассматриваемых дополнительных скоростей нисходящего движения катионов в артезианских водах авторы предположительно намечают следующий ряд: $K^{\cdot} > Ba^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$.

По мнению О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова, процессы самодиффузии развиваются в медленно движущихся артезианских водах и, протекая в течение длительного геологического времени, существенно изменяют состав тех растворов, которые поступают в артезианский бассейн.

Изложенная гипотеза имеет сторонников среди некоторых исследователей подземных вод. Так, З. В. Пушкина (1964) к числу основных факторов, определяющих изменение химического состава поровых вод, относит различие в скорости движения ионов сверху вниз под влиянием явлений гидратации и самодиффузии. Именно этими факторами, по утверждению З. В. Пушкиной, можно объяснить увеличение с глубиной минерализации поровых вод четвертичных и верхне-, среднеплиоценовых отложений Южного Каспия. Автор приходит к весьма оригинальному выводу, что в силу непрерывно происходящих в составе поровых вод изменений восстанавливать первичную соленость водоемов по такому показателю, как содержание хлора, и таким геохимическим показателям, как отношения $\frac{Cl}{Br}$, $\frac{Cl}{SO_4}$, $\frac{Cl}{HCO_3 + CO_3}$, не представляется возможным.

7. СМЕШЕНИЕ ВОД

Смешение вод в природе — один из наиболее быстро протекающих процессов, при котором могут одновременно захватываться очень большие объемы взаимодействующих вод. Этот процесс иногда неверно обозначают термином метаморфизация вод. Впервые решение вопроса о смешении подземных вод было выполнено А. Н. Огильви (1925) при изучении причин загрязнения Кисловодского нарзана. Им было установлено и показано методом математического анализа, что при смешении двух различных вод — пресной и минеральной — получается серия промежуточных вод, по составу подчиняющаяся уравнению прямой вида

$$y = ax + b,$$

где y и x — содержание двух каких-либо составных частей в данном объеме воды; a и b — постоянные параметры, общие для данной пары составных частей и для всей группы вод, получаемой при смешении двух основных вод.

Опыты по исследованию процесса смешения, поставленные Л. С. Балашовым (1961), показали, что вывод А. Н. Огильви о строгом подчинении смешения вод уравнению прямой справедлив лишь в ограниченных пределах даже для случаев, когда одним из компонентов смешения является слабоминерализованная вода. Вероятной причиной отклонения этого процесса от прямолинейного закона является садка соли из смешивающихся растворов. В процессе смешения природных вод компоненты одной воды (p_1) взаимодействуют с таковыми другой воды (p_2). В результате образуется вода иного состава (p_3) и может выпасть твердый осадок ($Тв$). Подобное взаимодействие М. Г. Валяшко (1952) изображает так:

$$p_1 + p_2 \rightleftarrows p_3 + \underset{\downarrow}{Тв}.$$

Характер взаимодействия определяется минерализацией и химическим составом смешивающихся вод. Интенсивное выпадение осадков происходит при смешении вод, содержащих солиантагонисты, например: $NaHCO_3$ и $CaCl_2$; Na_2SO_4 и $CaCl_2$. В результате реакций

$$1)\ CaCl_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow 2NaCl + \underset{\downarrow}{CaCO_3} + H_2O + CO_2,$$

$$2)\ CaCl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaCl + \underset{\downarrow}{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$$

формируется новая вода, не похожая на исходные воды. Течением данных реакций можно объяснить происхождение зоны хлоридных натриевых вод, прослеживаемой в некоторых артезианских бассейнах. Содержание хлоридов натрия в водах, сформировавшихся таким путем, иногда составляет, по данным Е. А. Барс (1958), 99% экв.

Смешение вод сопровождается выпадением карбонатов кальция, магния, железа, гипса, кремнезема. С этим явлением иногда связана вторичная известковистость и загипсованность геологического разреза.

Согласно И. Я. Пантелееву (1963), ессентукские соляно-щелочные воды образовались в результате смешения углекислых гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод из валанжина, безуглекислых хлоридных натриевых соленых вод из верхнего мела с безуглекислой гидрокарбонатно-хлоридной натриевой водой из альб-апта при участии процессов катионного обмена и десульфатизации. В. Н. Сурков (1959), смешивая эти воды в ла-

боратории, получил искусственную воду, сходную по составу с соляно-щелочными водами типа Ессентуков. Смешение производилось в следующих пропорциях: валанжинская углекислая вода 59%, альб-аптская пресная вода 25% и верхнемеловая соленая вода 16%.

8. КАТИОННЫЙ ОБМЕН

Катионный обмен при соответствующих условиях может быть ведущим фактором метаморфизации природных вод. Экспериментально этот процесс изучался многими исследователями, но надлежащей увязки интерпретации лабораторных экспериментов с геологическими и гидрогеологическими данными до сих пор нет. Часто катионному обмену придается преувеличенное значение, при этом опускается из вида обратимость адсорбционных процессов и зависимость их от характера окружающей среды.

Более обстоятельно адсорбционные явления изучены в почвах. В развитии учения об обменно-поглотительной способности почв важнейшее значение имели работы К. К. Гедройца (1955). Изучение обменных реакций показало, что поглощение катионов, при одинаковых прочих условиях, зависит от их валентности, т. е. чем выше валентность катионов, тем сильнее они поглощаются. В пределах одной валентности поглощение растет с ростом атомного веса. Особую роль в реакциях катионного обмена играет ион водорода, что связано с его специфическими химическими и кристалло-химическими свойствами.

Реакция среды оказывает влияние на величину поглощения катионов. Водородные ионы конкурируют с другими ионами, присутствующими в растворе, и чем больше $H^{\cdot}$, тем сильнее они препятствуют вхождению других катионов в коллоидный комплекс. Обменная способность почвы повышается при увеличении pH раствора, с которым почва находится в равновесии.

Скорость обменных реакций, как показали опыты К. К. Гедройца, очень велика. Новейшие исследования в этой области доказывают, что обменные реакции иногда доходят до равновесия через промежуток времени, исчисляемый днями. Весьма большое значение для скорости реакций имеет соотношение раствора и твердой фазы почвы. При низкой влажности почвы реакция протекает не так быстро, как в суспензии. В естественных условиях на скорости данной реакции будет сказываться медленная диффузия ионов, которая в свою очередь зависит от ряда причин, в том числе и от температуры.

По К. К. Гедройцу (1955), в почвах, помимо обменного поглощения катионов, наблюдается также необменное, при котором поглощенные катионы закрепляются в почве. Необменного калия и магния в почвах всегда больше, чем кальция, в то время как в составе обменных катионов резко преобладает

кальций. При изучении явлений необменного поглощения катионов особое внимание исследователей привлекал вопрос о переходе катионов из обменного состояния в необменное.

Согласно гипотезе, высказанной Н. И. Горбуновым (1948), фиксация в необменной форме связана со старением и частичной кристаллизацией гелей почвенных коллоидов, ускоряемых высушиванием почвы. Кристаллизация гелей влечет за собой также уменьшение десорбции катионов при взаимодействии почвы с растворами.

Адсорбционные процессы в почвах изучались главным образом с точки зрения влияния их на физико-химические свойства почв. Изменения же, происходящие в почвенных водах, интересовали почвоведов в меньшей степени и оставались, как правило, вне поля их зрения. В таком же направлении исследовались обменные явления и в области грунтоведения.

Принципы учения К. К. Гедройца применимы и к горным породам. В последних необходимо различать две категории катионов: одни легко переходят в раствор и способны участвовать в реакциях (обменные катионы), а другие прочно закреплены в кристаллических решетках минералов и могут лишь с трудом переходить в раствор в результате разрушения решеток при выветривании (необменные катионы). Влияние катионного обмена на состав природных вод экспериментально изучалось С. А. Щукаревым (1930), М. Г. Валяшко (1952), А. Н. Бунеевым (1953), Н. В. Тагеевой (1955), А. И. Силиным-Бекчуриным (1956), К. Г. Лазаревым (1958) и другими. Значение адсорбционных процессов в формировании грунтовых вод массивов орошения подробно освещено в трудах В. А. Ковда (1946) и в работе П. А. Летунова (1958).

На основании произведенных многочисленных экспериментов рисуются реакции, которыми можно объяснить механизм образования тех или иных типов вод. Зависимость между концентрацией солей в растворе и величиной поглощения катионов некоторые авторы выражают уравнениями. Оценка этих уравнений дана Н. И. Горбуновым (1948), который отмечает, что ни одно из уравнений не дает полного совпадения с экспериментальными данными. Тем не менее, по мнению упомянутого автора, с помощью формул удается устанавливать направление течения обменных реакций и характеризовать их с количественной стороны в достаточно широком диапазоне концентрации.

Н. И. Горбунов останавливается на следующем уравнении обменной адсорбции:

$$\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}}}{x\mathrm{Na}} = k\frac{\sqrt{C\,\mathrm{Ca}}}{C\,\mathrm{Na}},$$

где x — количество адсорбированного породой катиона, C — концентрация его в растворе, k — постоянная, зависящая от при-

роды участвующих веществ. Из уравнения видно, что обменная способность возрастает с повышением концентрации катионов в равновесном растворе. Н. И. Горбунов выражает сомнение в применимости закона действующих масс к обменным реакциям.

Изложенные представления о процессах обмена в почвах, а следовательно и в породах, не всеми считаются целиком правильными. Г. Л. Стадников в своей монографии о глинистых породах высказал резко отрицательное отношение следующими словами: «Все положения и выводы почвоведов (Вагелер, Гедройц) и химиков (Паули) о реакциях обмена в глинах и почвах неверны; все учение о поглощении коллоидами (гелями) растворенных веществ, сведенное Фройндлихом к поверхностным и капиллярным явлениям, в основе своей не состоятельно и подлежит коренному пересмотру» (1957, стр. 371).

По Г. Л. Стадникову, при реакциях глинистых пород с растворами солей ($BaCl_2$ или $CaCl_2$) происходит поглощение одного катиона и выделение другого, но этот процесс не представляет собой реакции обмена в обычном ее понимании химиками. Здесь имеют место два независимых процесса — поглощение одного катиона из раствора и выделение другого в раствор. Если бы в этом случае происходил обмен катионами, то, как пишет цитируемый автор, наблюдалась бы эквивалентность между количеством поглощенного и выделенного катиона, чего на самом деле нет.

Надо сказать, что Г. Л. Стадников располагал очень ограниченными возможностями для проведения своих опытов; экспериментальная база его крайне скудна, вследствие чего полученные им выводы представляются мало обоснованными. Трактуя процессы в глинистых породах, Г. Л. Стадников признает способность некоторых видов осадочных пород вступать в реакции обмена «пермутитового характера» с водными растворами. Расхождения, по существу, сводятся к отрицанию эквивалентности поглощенных и отданных в раствор катионов. Однако последние исследования в этой области подтверждают теорию К. К. Гедройца. Так, по К. Г. Лазареву (1958), правило эквивалентности обмена катионов соблюдается как при близкой к нейтральной (pH=6,0÷6,3), так и при явно кислой (pH=3,0÷3,7) среде.

Весьма серьезные разногласия выявляются при трактовке роли рассматриваемых процессов в формировании химического состава подземных вод. Большинство авторов, особенно в области нефтяной гидрогеологии, склонно рассматривать катионный обмен как основной фактор метаморфизации подземных вод, действующий в разнообразной природной обстановке, но особенно большое значение приобретающий в глубинных застойных условиях, где обменные процессы протекают наиболее полно, что в конечном счете приводит к коренной метаморфизации вод.

А. Н. Бунеев (1953), признавая глубокую роль обменно-адсорбционных процессов, подчеркивает важное значение условий их течения. В результате катионного обмена, по автору, существенные изменения совершаются в морских водах при взаимодействии их с материковыми глинами и в континентальных водах при взаимодействии с морскими осадками.

Теоретически адсорбционно-обменные явления между твердой и жидкой фазами могут возникать при наличии поверхности их соприкосновения. Следовательно, не только в рыхлых пористых породах, но и в скальных плотных породах будет иметь место обмен катионами с контактирующими водами. Но в последнем случае обмен никак не фиксируется в составе воды, поскольку размер его совершенно ничтожен. Как показали экспериментальные исследования, катионный обмен в качестве фактора формирования химического состава вод явственно выступает в тонкодисперсных породах, и чем тоньше материал, тем сильнее может проявляться действие этого фактора. Существенная метаморфизация состава вод за счет катионного обмена происходит в глинах, илах, глинистой коре выветривания.

Однако, по данным Ф. Д. Овчаренко (1961, стр. 128), изменение емкости катионного обмена с изменением размеров частиц присуще тем дисперсным минералам, у которых уменьшение размеров частиц сопровождается разрушением связей (каолинит). В минералах, у которых замещение обусловливается заменой в решетке (монтмориллониты), влияние размеров частиц не сказывается на суммарной емкости обмена.

Обменные катионы в породах имеют различное происхождение. Они появляются при выветривании горных пород, в результате перехода катионов из необменного состояния в обменное; путем поглощения катионов терригенным материалом из вод бассейнов, в которых этот материал отлагался; за счет поглощения катионов из подземных вод, просачивающихся через толщу пород. В последних двух случаях происходит обменная реакция и часть обменных катионов, содержавшихся ранее в породе, переходит в природные воды. Следовательно, для суждения о характере поглощенного комплекса пород нужно знать последние этапы истории их формирования.

В изверженных породах поглощенный комплекс как таковой отсутствует, но в продуктах их выветривания обменные катионы могут содержаться в достаточном количестве. Характер их в первую очередь будет определяться составом присутствующих в материнской породе плагиоклазов. Состав последних меняется в довольно широких пределах в зависимости от преобладания в них альбитовой или анортитовой молекулы. В случае преобладания альбитовой молекулы плагиоклаз является преимущественно натровым соединением и в продуктах разрушения такого

плагиоклаза содержится обменный натрий. При повышенном содержании анортитовой молекулы плагиоклаз представляет собой кальциевое образование. Продукты его выветривания содержат главным образом обменный кальций.

По аналогии можно полагать, что кора выветривания основных и ультраосновных пород содержит в основном обменные ионы магния. Кроме того, состав поглощенного комплекса продуктов выветривания изверженных пород в сильной степени зависит от физико-географических условий и стадии выветривания породы.

Если осадочная порода отлагалась в водной среде, то решающее значение в формировании поглощенного комплекса имеет катионный состав вод бассейна седиментации. Осадочные породы пресноводных бассейнов чаще всего содержат обменный кальций, осадки же морских бассейнов, как полагают, — обменный натрий. В работе А. Д. Архангельского и Э. С. Залманзон (1930—1931) было впервые показано, что в аллювиальных глинах поглощенный кальций занимает первое место (19,96 мг-экв. на 100 г породы), магний — второе (4,93 мг-экв.), натрий ($Na^{\cdot}+K^{\cdot}$) — третье (1,38 мг-экв.). При обработке аллювиальных глин морской водой (Черное море) содержание поглощенного натрия возрастает до 15,9 мг-экв., а поглощенного кальция падает до 6,0 мг-экв., в то же время содержание поглощенного магния практически остается без изменения.

Различают континентальный и морской облик состава поглощенных оснований. Первый характеризуется резким преобладанием поглощенного кальция над поглощенным натрием, второй, наоборот, поглощенного натрия над поглощенным кальцием. Такое разделение, с нашей точки зрения, является условным. Морские осадки, связанные с палеозойскими морями, могут содержать обменного кальция больше, чем натрия, так как, по нашему убеждению, в палеозое существовали моря с хлоридной кальциево-натриевой водой.

Только что отмеченная прямая зависимость характера поглощенного комплекса породы от материнского субстрата и условий первоначального образования осадка не всегда может сохраняться; она часто нарушается мигрирующими в толще пород водами. Для суждения о происходящих изменениях поглощенного комплекса нужно принимать во внимание катионный состав тех вод, во взаимодействие с которыми вступила данная порода. До наступления равновесия преобразуются как поглощенный комплекс породы, так и сама вода.

В природных водах совершается главным образом катионный, а не анионный обмен. Объясняется это тем, что коллоидный состав пород и почв образуется преимущественно из SiO_2, Al_2O_3 и других отрицательно заряженных частиц, поэтому они поглощают положительно заряженные ионы (катионы). Кроме

адсорбции катионов, в некоторых случаях может происходить и адсорбция анионов (например, латеритными почвами). Однако этот процесс, имеющий, по-видимому, ограниченное распространение, очень мало изучен.

Попытаемся определить примерную роль катионного обмена в формировании химического состава подземных вод. Очевидно, в зависимости от глубины залегания водоносного горизонта катионный обмен будет выражаться по-разному, поскольку с увеличением глубины изменяется физическое состояние водовмещающих пород и тип водного режима. В вертикальном разрезе земной коры принято выделять три гидродинамические зоны: верхнюю — интенсивного водообмена, среднюю — замедленного водообмена и нижнюю — весьма замедленного водообмена или застойных вод. Наиболее типичны верхняя и нижняя зоны.

В верхней зоне вода движется с относительно большими скоростями, преимущественно в рыхлой среде, богатой коллоидами. Интенсивный водообмен ускоряет катионный обмен, породы взаимодействуют с поступающими новыми массами вод. В подобных условиях быстро наступает равновесие, влияние катионного обмена на состав воды сказывается в меньшей степени, чем при слабом водообмене. Более благоприятные условия создаются в глинистых отложениях, где движение настолько замедляется, что обменный процесс с одной и той же водой успевает завершиться полностью. Метаморфизация воды в результате катионного обмена обычно носит направленный характер. Особенно ярко эта направленность выражается при постепенном засолении или рассолении водоносного горизонта.

В. А. Сулиным (1948) отдельные этапы метаморфизации подземных вод положены в основу выделения так называемых генетических типов. Согласно ему, в процессе рассоления взаимопереход одного типа в другой совершается в следующей последовательности: хлор-кальциевый (IIIб) → хлор-магниевый (IIIа) → сульфатно-натриевый (II) → гидрокарбонатно-натриевый (I). При засолении смена гидрохимических типов осуществляется в противоположном направлении: гидрокарбонатно-натриевый (I) → сульфатно-натриевый (II) → хлор-магниевый (IIIа) → хлор-кальциевый (IIIб). Преобразование хлор-магниевого типа в хлор-кальциевый совершается, по В. А. Сулину, в глубокопогруженных частях гидрогеологических структур.

М. Г. Валяшко (1939, 1952) предложена такая генетическая схема, которой он придает универсальное значение: карбонатный тип ⇄ сульфатный тип ⇄ хлоридный тип.

Схема М. Г. Валяшко целиком повторяет генетические ряды В. А. Сулина. Она также показывает направление метаморфизации воды при засолении и рассолении.

В природе влияние катионного обмена нейтрализуется одновременно действующими другими факторами. Изучение состава

вод различных комплексов пород позволяет заключить, что в зоне активного водообмена, особенно на коротких путях циркуляции, формирование гидрохимических типов чаще всего определяется составом материнского субстрата, а не катионным обменом. Приведенные выше идеальные схемы скорее всего показывают тенденцию изменения химизма вод в той или иной среде; в естественных условиях эти схемы редко реализуются до конца. В частности, хлор-кальциевый тип вод, конечная стадия метаморфизации, в верхней зоне встречается редко и выражен слабо.

Катионному обмену будет принадлежать ведущее положение в том случае, если сформировавшаяся где-то вода внедряется в чуждую для нее активную среду. Но и здесь в результате неоднократного водообмена роль адсорбционных процессов будет падать по мере приближения к равновесному состоянию между поглощенными находящимися в растворе катионами. Правда, в верхней зоне запасы обменных катионов беспрерывно пополняются за счет образования новых коллоидов и разрушения минералов. Но поскольку такой процесс осуществляется крайне медленно, то и влияние его на состав вод будет мало заметным.

Если гидрокарбонатные воды, сформировавшиеся в трещиноватой зоне щелочных гранитов, проникают в глинистые продукты выветривания этих гранитов, то тип вод остается неизменным, поскольку, как сказано, в поглощенном комплексе делювиальных суглинков щелочных гранитов находится обменный натрий. Более того, тип вод сохраняется и при фильтрации их через неактивные породы другого генезиса и состава, например песчаники, глинистые сланцы. Даже в толщах известняков сохраняется содовый тип вод, сформировавшийся в области питания, где развиты изверженные породы (Центральный Казахстан).

В подтверждение высказанных соображений приведем данные о распространении в некоторых районах тех гидрохимических типов, происхождение которых чаще всего связано с катионным обменом. Воды типов I и II довольно широко распространены, они могут иметь как первичное, так и вторичное происхождение, т. е. образовываться в результате катионного обмена. К типу IIIа относится современная морская вода и грунтовые воды континентального засоления. Последние часто могут быть и типа II. Воды типа IIIб составляют принадлежность гидрогеологически закрытых структур.

Подавляющее большинство исследователей трактует генезис вод типа IIIб как результат метаморфизации хлоридных натриевых вод путем катионного обмена. Во всяком случае первичное происхождение подобных вод допускается как редкое исключение. Следовательно, присутствие в водоносных горизонтах

типа IIIб безошибочно указывает на течение адсорбционно-обменных процессов и по распространенности вод указанного типа можно получить некоторое представление о роли катионного обмена в формировании гидрохимических типов зоны активного водообмена. Более благоприятные условия для образования вод типа IIIб создаются в районах с аридным климатом, где воды обладают, в общем, повышенной минерализацией и часто принадлежат к хлоридному классу.

Перейдем к конкретным объектам. На обширной территории Центрального Казахстана, в глинистой пустыне Бет-Пак-Дала, Северном Приаралье были зарегистрированы единичные случаи появления вод весьма слабо выраженного типа IIIб в озерно-аллювиальных и покровных глинистых отложениях (Е. В. Посохов, 1960). В Таласс-Чуйской впадине (Южный Казахстан) грунтовые высокоминерализованные воды на отдельных участках залегают в глинах и суглинках, но тип IIIб встречается редко и выражен слабо (Е. В. Посохов, 1961а). Обширный гидрохимический материал, привозимый ежегодно из разных районов Советского Союза студентами-гидрогеологами Новочеркасского политехнического института, также указывает на редкую встречаемость вод типа IIIб в верхних водоносных горизонтах. Причина данного явления кроется не в том, что адсорбционно-обменные процессы выражены в верхней зоне слабо, а в том, что гидрохимическая обстановка здесь не благоприятствует сохранению вод типа IIIб ввиду повсеместного присутствия их антагонистов — вод типов I и II.

Обратимся теперь к районам со специфическими гидрохимическими условиями, особенно благоприятствующими протеканию обменных явлений и формированию вод типа IIIб. Такие условия создаются в районах, недавно покрывавшихся морем, в которых имеет место наложение континентального генетического цикла на морской цикл. Ушедшее море оставило после себя соли в твердой и жидкой фазах. Эти соли в настоящее время подвержены перераспределению под воздействием поверхностного и подземного стока. На одних участках здесь идет рассоление, а на других — интенсивное засоление.

Подобные гидрохимические процессы совершаются теперь в Прикаспийской низменности. Произведенная нами обработка результатов анализа 1560 проб грунтовых вод Западного Прикаспия (Е. В. Посохов, П. В. Гордеев, 1962) показала широкое разнообразие их химизма, выраженное во всевозможных ассоциациях ионов, что подчеркивает сложность их формирования.

Распределение исследованных вод по типам следующее: тип I — 20,5%, тип II — 27,6%, тип IIIа — 31,2%, тип IIIб — 20,7%. Минерализация вод типов I и II находится в пределах от 3 до 10 г/л, минерализация же вод типов IIIа и IIIб — преимущественно от 10 до 50 г/л. Преобладающее значение типа IIIа

связано с морским происхождением ионно-солевого состава вод района.

Наиболее интенсивно вынос солей осуществляется по склонам понижений, под днищами которых образовались линзы пресных и солоноватых вод. В этих условиях формируются воды типа I (содового) и часто II. Образование содовых вод на участках интенсивного выщелачивания и промыва пород обязано течению реакции

$$Ca(HCO_3)_2 \text{ (вода)} + 2Na^{\cdot} \text{ (погл. компл.)} \rightleftarrows 2NaHCO_3 \text{ (вода)} + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (погл. компл.)}.$$

Очевидно, содообразование по этой реакции протекает интенсивно, поскольку в линзах Прикаспийской низменности встречаются воды, содержащие 80—90% экв. гидрокарбоната натрия.

В рассматриваемых условиях образование вод типа II может происходить двумя путями: 1) в результате взаимодействия содовых вод с гипсом или с сульфатно-кальциевыми водами согласно реакции

$$CaSO_4 + 2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2;$$

2) в результате катионного обмена по схеме

$$CaSO_4 \text{ (вода)} + 2Na^{\cdot} \text{ (погл. компл.)} \rightleftarrows Na_2SO_4 \text{ (вода)} + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (погл. компл.)}.$$

В районе обнаруживаются почти чистые сульфатно-натриевые воды.

Наконец, происхождение вод типа IIIб следует поставить в связь с реакциями катионного обмена по схеме

$$2NaCl \text{ (вода)} + Ca^{\cdot\cdot} \text{ (погл. компл.)} \rightleftarrows CaCl_2 \text{ (вода)} + 2Na^{\cdot} \text{ (погл. компл.)}.$$

Содержание хлоридов кальция обычно не превышает 5—10% экв. и только в единичных случаях достигает 40—50% экв. Образование вод с высокой концентрацией хлоридов кальция мы не считаем возможным объяснять приведенной реакцией ввиду более высокой способности у кальция адсорбцироваться коллоидами, чем у натрия. Внимательный анализ гидрогеологической обстановки доказывает связь подобных вод с подтоком глубинных рассолов типа IIIб.

Прикаспийская низменность прорезается широкой Волго-Ахтубинской поймой. Породы, слагающие эту пойму, не содержат морских солей. Грунтовые воды поймы питаются рекой. Формирование их состава совершается под влиянием испарения и взаимодействия с породами и почвой. Это типичные воды континентального засоления. Нами обработаны результаты

анализа 500 проб грунтовой воды, отобранных из скважин, заложенных в пойме. Минерализация характеризуемых вод преимущественно от 0,6 до 3,0 г/л, редко выше.

Процесс увеличения минерализации вод здесь не сопровождается резкими изменениями их химического состава, так как диапазон минерализации невелик. Грунтовые воды Волго-Ахтубинской поймы принадлежат в основном к гидрокарбонатному и сульфатному классам, группе натрия и кальция. Тип II, изредка — тип I. Представители типа III в основном отсутствуют. Такой сравнительно однообразный состав обусловлен тем, что на территории поймы нет условий для интенсивного проявления адсорбционно-обменных процессов. В поглощенном комплексе водовмещающих пород чаще главную роль играют ионы кальция и магния, которые в достаточном количестве имеются и в самих водах. Высокоминерализованных хлоридно-натриевых вод, могущих активно взаимодействовать с породами, здесь очень мало.

Благоприятная обстановка для адсорбционно-обменных явлений создается на массивах орошения. Приведем показательные сведения из монографии П. А. Летунова (1958) о характере метаморфизации грунтовых вод в низовьях р. Аму-Дарьи. Минерализация грунтовых вод вблизи р. Аму-Дарьи и оросительных каналов мало отличается от речной, тогда как в удалении от них в бессточных впадинах достигает 70—80 и 200 г/л. Процесс концентрирования аму-дарьинской воды совершается в условиях постоянного взаимодействия с водовмещающей породой. По мере концентрирования под влиянием испарения (упаривания) породы обогащаются карбонатами кальция, магния и гипсом, а в связи с этим изменяется содержание в воде ионов кальция, натрия, магния, гидрокарбонатного, сульфатного. Содержание ионов хлора увеличивается обычно пропорционально росту минерализации, чего нельзя сказать об ионах натрия, обнаруживающих более сложную зависимость от степени сгущения воды. Этим доказывается наличие реакции катионного обмена.

Характер метаморфизации грунтовых вод в низовьях р. Аму-Дарьи устанавливается П. А. Летуновым путем сопоставления их состава с составом исходной аму-дарьинской воды, при этом также учитываются изменения в поглощенном комплексе почв соответствующих участков. При минерализации до 2—3 г/л грунтовая вода сохраняет химическое сходство с речной, оставаясь гидрокарбонатно-сульфатной магниево-натриево-кальциевой (по терминологии П. А. Летунова). В ходе дальнейшего упаривания грунтовые воды переходят в широкий интервал хлоридно-сульфатных вод с постепенным нарастанием относительной роли хлоридов. Меняется также катионный состав в сторону преобладания магния и особенно натрия над кальцием. Данная стадия сохраняется до минерализации около 26 г/л. Выше этого пре-

дела наступает сульфатно-хлоридная стадия, для которой присущ кальциево-магниево-натриевый состав.

При минерализации 28—30 г/л из состава грунтовых вод исчезает Na_2SO_4, уменьшается содержание $MgSO_4$ и появляется $MgCl_2$, т. е. тип II, свойственный для аму-дарьинской воды, трансформируется в тип IIIа. Это обстоятельство связано с реакциями катионного обмена и осаждением из раствора гипса:

$$2NaCl\ (\text{раствор}) + Ca^{\cdot\cdot}\ (\text{погл. компл.}) \rightleftarrows CaCl_2\ (\text{раствор}) + 2Na^{\cdot}\ (\text{погл. компл.}),$$

$$CaCl_2 + MgSO_4 = \underset{\downarrow}{CaSO_4} + MgCl_2.$$

При концентрации порядка 120—160 г/л заканчивается вытеснение кальция, поглощенного из речной воды, и начинается вытеснение кальция, содержавшегося первоначально в почвах и грунтах до взаимодействия их с речной водой.

Просматривая помещенные в книге П. А. Летунова таблицы результатов анализа грунтовых вод, приобретших высокую минерализацию в результате испарения, мы не обнаружили среди них представителей типа IIIб. Следовательно, в этих условиях, метаморфизация воды в процессе упаривания и взаимодействия с грунтами ограничивается переходом типа II в тип IIIа.

В другом направлении метаморфизация вод идет в условиях «промывного» типа водного режима почв в низовьях Аму-Дарьи, т. е. при их рассолении при поливах, паводках и т. д. В подобных условиях даже при малой минерализации грунтовые воды отличаются повышенным содержанием магния. Начальная фаза промывки характеризуется резким повышением минерализации и хлоридности грунтовой воды, появлением в ее составе $MgCl_2$ и даже незначительных количеств $CaCl_2$. В эту фазу идет рассоление солончаков и засоление грунтовых вод. Появление $MgCl_2$ и $CaCl_2$ автор ставит в связь не с реакциями катионного обмена, а с выщелачиванием этих солей из солончаков.

Последующее опреснение почв и грунтов знаменуется появлением в растворе сульфата магния, исчезновением хлористого кальция, при опреснении грунтовых вод примерно до 20 г/л. С дальнейшим опреснением еще заметнее уменьшается хлоридность, воды становятся хлоридно-сульфатными. До самых малых наблюдаемых минерализаций (4 г/л) в составе грунтовых вод сохраняется $MgCl_2$, отмечается повышенное содержание $MgSO_4$ и совершенно отсутствует Na_2SO_4. Следовательно, в процессе промывки солончаков вначале возникает тип IIIб, переходящий в устойчивый тип IIIа.

Изложенная схема метаморфизации в ходе опреснения отличается от схемы В. А. Сулина, в которой имеется сульфатно-

натриевая стадия. Возможно, в данных условиях такая стадия возникнет при дальнейшем рассолении водоносного горизонта.

Какова роль катионного обмена в глубинной обстановке? Обратимся к составу глубинных вод. В пределах платформенных депрессий широким региональным развитием пользуются весьма однотипные в гидрохимическом отношении воды, не имеющие аналогов как на поверхности, так и в верхних водоносных горизонтах. Это бессульфатные, хлоридные, натриевые, кальциевые рассолы (тип IIIб), в которых на долю хлоридов кальция падает 20—50% экв. В некоторых случаях они почти целиком состоят из хлоридов кальция. pH рассолов колеблется обычно от 3 до 5.

Происхождение подобных рассолов нельзя объяснять ни выщелачиванием, ни растворением соленосных пород. Они также резко отличны от современной морской воды. Если считать состав морских вод неизменным в ходе геологического времени, то вполне логично рассматривать хлоридные кальциевые рассолы как продукт глубокой метаморфизации хлоридных натриевых вод, тем более, что такое объяснение находит подтверждение в экспериментальных исследованиях реакции катионного обмена. И действительно данная точка зрения в настоящее время является господствующей.

Согласно В. А. Сулину (1948), в глубоко погруженных частях гидрогеологически закрытых структур воды хлор-магниевого типа (IIIа) преобразуются в высокоминерализованные воды хлор-кальциевого типа (IIIб) вследствие того, что в глубинной обстановке идут процессы метаморфизации солевого состава вод и накопление в них хлоридов кальция. Последние накапливаются благодаря реакциям катионного обмена, которые протекают в сторону вытеснения поглощенного кальция пород натрием подземных вод. Таким образом, хлориды кальция — специфический компонент подземных вод глубинной обстановки. Идеи В. А. Сулина получили потом развитие в работах М. А. Гатальского, В. А. Кротовой, Е. А. Барс и других.

Изложенная трактовка вопроса, несмотря на ее подкупающую стройность и кажущуюся логичность, по нашему мнению, все же не может быть признана удовлетворительной. Подробный разбор теории метаморфизации дан нами в специальной статье (1962а). Чтобы определить значение катионного обмена в глубинных условиях, следует принять во внимание следующее обстоятельство.

По мере углубления в недра земли наблюдается тенденция к ухудшению условий для обменно-адсорбционных процессов. С уплотнением осадка и постепенным превращением его в горную породу происходят существенные изменения в коллоидально-химических системах. Благодаря самопроизвольному

старению коллоидов породы из активных превращаются на глубине в химически пассивные.

Значит, и формирование химического состава подземных вод совершается главным образом в верхней зоне осадочных толщ. Катионный обмен в глубинных горизонтах проявляется неизмеримо слабее, чем в верхних. Причины этого следующие:

1) переход катионов из обменного состояния в необменное вследствие уплотнения, кристаллизации пород и старения коллоидов;

2) отсутствие каких-либо источников образования новых коллоидов, за исключением отдельных частных случаев;

3) литология водоносных горизонтов, представленных в основном либо плотными трещиноватыми породами, либо песчаными отложениями, в которых коллоидный комплекс очень беден;

4) кислая среда (pH = 3 ÷ 5), подавляющая процессы катионного обмена между водой и вмещающей породой.

А. Н. Козин (1958) провел исследования поглощенного комплекса пород зоны развития хлоридных натриево-кальциевых рассолов со специальной целью «понимания причин широкого распространения в недрах Куйбышевской области вод хлор-кальциевого типа» (стр. 120). Он изучал состав поглощенных оснований глин и алевролитов продуктивных горизонтов девона, карбона и перми. Конечно, не эти породы являются главными аккумуляторами рассолов, тем не менее полученные результаты представляют значительный интерес.

По А. Н. Козину, состав поглощенных оснований упомянутых пород изменяется в широких пределах. Уже этот вывод говорит не в пользу теории метаморфизации. Если катионный состав рассолов обусловлен адсорбционными процессами, то они должны были бы обнаруживать, как и вмещающие их породы, широкое разнообразие в катионной части. Особого внимания заслуживает факт установления А. Н. Козиным пород с «сверхконтинентальным обликом поглощенных оснований» (стр. 133), у которых отношение обменного кальция к обменному натрию больше 14,5. Как пишет автор, эти породы возникли не в условиях пресноводных бассейнов. По своей фаунистической характеристике и содержанию малорастворимых солей они являются морскими отложениями. Автор называет такой поглощенный комплекс пород морского генезиса «перерожденным» из морского облика в континентальный. Подобные морские породы с континентальным обликом поглощенного комплекса широко распространены в разрезе палеозоя.

Глины и алевролиты палеозоя с сверхконтинентальным обликом поглощенных оснований, по А. Н. Козину, имеют непосредственное отношение к генезису пластовых вод хлор-кальциевого типа, являющегося «господствующим (почти единственным)

типом пластовых вод Куйбышевского Поволжья и всей территории Русской платформы» (1958, стр. 139).

Для объяснения причин появления вод типа IIIб в данных условиях А. Н. Козин привлекает известную реакцию:

$$2NaCl\ (\text{вода}) + Ca^{\cdot\cdot}\ (\text{погл. компл.}) \rightleftarrows CaCl_2\ (\text{вода}) + 2Na^{\cdot}\ (\text{погл. компл.}).$$

При такой трактовке вопроса судьба натрия представляется весьма туманной. В самом деле, поглощенный комплекс характеризуемых глин и алевролитов первоначально носил морской облик, т. е. был сугубо натриевым (отношение обменного кальция к обменному натрию 0,4). Затем он подвергся перерождению, как полагает автор, под воздействием органического вещества и сделался «сверхконтинентальным». В дальнейшем эти глины и аргиллиты вступили во взаимодействие с морскими водами, обогатили их кальцием и в то же время сохранили свой «сверхконтинентальный» комплекс. Куда же уходил обменный натрий из поглощенного комплекса глин и алевролитов в процессе его перерождения и потом из морской воды в ходе ее метаморфизации? Не проще ли допустить, что высокое содержание обменного кальция в глинах и алевролитах является первичным и может служить доказательством хлоридного натриево-кальциевого состава вод палеозойских морей.

И еще одно возражение. Для формирования залегающих в недрах платформенных депрессий огромных ресурсов рассолов типа IIIб породы, вмещающие их, должны были бы также содержать соответствующие огромные запасы обменного кальция. Но если исходить из идеи постоянства состава морских вод, то поглощенный комплекс водовмещающих морских палеозойских пород должен был бы иметь морской облик, что полностью исключает предположение о наличии в нем значительных количеств поглощенного кальция, способного перейти в водную фазу путем обменных реакций.

Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловская (1959) по разработанной ими методике изучали состав поглощенных оснований в породах при равновесии с современными пресными и морскими водами. Наивысшее содержание в поглощенном комплексе щелочноземельных элементов наблюдается для пресных вод. В морских водах оно уменьшается по мере роста концентрации морской воды, достигая наиболее низких значений при равновесии с концентратом морской воды, отвечающим началу садки галита. Поглощенный комплекс пород, равновесных с морской водой, концентрированного до садки эпсомита резко отличается повышенным содержанием калия и магния.

При инфильтрации морских вод в породы, ранее находившиеся в равновесии с пресными кальциевыми водами, реакции катионного обмена будут направлены в сторону образования в рас-

творе хлоридов кальция. Этот процесс, однако, не может увенчаться накоплением в морской воде больших количеств названного компонента, поскольку концентрация кальция в пресных водах невелика. Уместно здесь привести данные О. В. Шишкиной (1959, 1960) по исследованию иловых растворов Черного моря. Пробы илов отбирались на траверзе г. Ялты. Отжатые из илов растворы по химическому составу отличались от воды Черного моря. Начиная с глубины 440—450 см тип IIIа, свойственный черноморской воде, трансформировался в тип IIIб. Понизилась также суммарная концентрация солей с 21,2 до 14,5 г/л. По автору, метаморфизация воды связана с процессами катионного обмена между жидкой и твердой фазами: с глубиной по колонке увеличение содержания кальция почти эквивалентно уменьшению концентрации натрия. Тип IIIб илового раствора выражен слабо, на долю хлоридов кальция падает 17,5% экв. Появление таких количеств хлоридов кальция в морской воде вполне естественно, так как последняя вступает во взаимодействие с прибрежными отложениями, богатыми поглощенным кальцием.

В заключение остановимся на значении фактора времени в процессе катионного обмена. Существует предположение, как уже сказано, что хлоридно-натриевые рассолы, покоясь в течение многих миллионов лет в замкнутых геологических структурах, постепенно метаморфизуются в хлоридно-натриево-кальциевые и даже в хлоридно-кальциевые (по преобладающим ионам). Иначе говоря, в застойных условиях, на больших глубинах, под влиянием главным образом катионного обмена формируется ярко выраженный гидрохимический тип IIIб.

Если бы породы, вмещающие подземные рассолы, были континентального происхождения (на самом деле они в основном морского генезиса) и содержали поглощенный комплекс континентального облика, то при таком допущении встретились бы трудности в трактовке генезиса подобных своеобразных однотипных рассолов за счет катионного обмена. При всякого рода геологических экстраполяциях мы должны исходить из основных физико-химических законов. Ионы кальция, как двухвалентные, поглощаются в 4—5 раз сильнее, чем ионы натрия, и продолжительность нахождения вод в недрах никак не может изменить это соотношение. Для полного завершения обменно-адсорбционных реакций требуется некоторый конечный промежуток времени, но данный процесс не совершается с медленностью, присущей явлениям геологического порядка.

Экспериментально доказано образование вод типа IIIб за счет катионного обмена. Однако в результате опытов А. Н. Бунеева, Н. В. Тагеевой, А. И. Силина-Бекчурина получались растворы, в которых количество NaCl всегда преобладало над $CaCl_2$. Рассолы в процессе обмена с осадочными породами, даже полностью насыщенными $Ca^{..}$, ввиду большей энергии

поглощения $Ca^{\cdot\cdot}$, чем $Mg^{\cdot\cdot}$ и $Na^{\cdot}$, должны оставаться существенно хлоридными магниевыми или хлоридными натриевыми, хотя и содержащими $CaCl_2$. Конечно, в лаборатории, создавая искусственные условия, можно получить воду любого ионного состава. Например, К. Г. Лазарев (1958) в результате опытов по катионному обмену получил воду, в солевом составе которой содержалось 80% хлористого кальция. В его опытах грунт предварительно подвергался обработке раствором хлористого кальция.

Такого рода экспериментальные данные могли бы объяснить образование в специфической обстановке локальных скоплений рассолов хлор-кальциевого типа. Но ведь подобные рассолы развиты в нижних горизонтах мульдообразных структур огромных районов, залегают они в породах различного литологического состава, содержащих коллоиды или полностью лишенных таковых. Следовательно, причину следует искать не в катионном обмене, а в действии фактора регионального значения.

Выводы. 1. Из охарактеризованных в данной главе физико-химических факторов более ясной и определенной в формировании химического состава подземных вод представляется роль химических свойств элементов, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий и растворимости солей. Все эти факторы обусловливают миграционную способность ионов в подземных водах.

2. Процессы смешения вод в соответствующих условиях могут явиться ведущим фактором формирования их химического состава и минерализации. Эти процессы играют ведущую роль в зоне смешения современных инфильтрационных вод и древних погребенных рассолов, вызывая образование новых химических типов подземных вод.

3. Гравитационная дифференциация вод по их удельному весу, при отсутствии выдержанных глинистых водоупоров между водоносными горизонтами, приводит к средоточию в нижних частях артезианских бассейнов высокоминерализованных вод и к образованию вертикальных гидрохимических зон.

4. Одним из возможных видов перемещения солей в глинах и илах является движение их под влиянием диффузионных и осмотических сил. Количественной оценки скорости течения этих процессов по существу нет. Скорость диффузии и осмоса определяется не только гранулометрией глин и илов, но и характером координаций и связей их частиц. Поэтому экспериментальные работы по изучению этих процессов рациональнее ставить на природных объектах.

5. Катионный обмен приобретает ведущее значение в условиях неустойчивого водного режима, сопровождаемого резким увеличением или уменьшением минерализации подземных вод, и особенно в грунтовых водах районов, переживших смену палеогеографических условий. В последних в основном благодаря

катионному обмену при участии других второстепенных факторов образуются разнообразные гидрохимические типы.

6. В зоне интенсивного водообмена за счет реакций катионного обмена могут возникать различные гидрохимические типы, однако «чистота» типов различная. Лучше всего выражены типы I и II; встречаются почти чистые гидрокарбонатные натриевые и сульфатные натриевые воды. Слабее выражен тип IIIа и совсем слабо тип IIIб.

7. В глубинной обстановке, в условиях застойного или замедленного водообмена, значение адсорбционно-обменных процессов должно снижаться ввиду общего уменьшения коллоидности пород и перехода обменных катионов в необменное состояние. Происхождение широко распространенных вод в глубинной зоне ярко выраженного типа IIIб нельзя связывать с реакциями катионного обмена.

Глава VII

ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К рассматриваемой группе факторов относятся температура, давление, внутрипородное испарение, время и пространство.

1. ТЕМПЕРАТУРА

Колебания температуры изменяют свойства воды как растворителя: с повышением температуры изменяется растворяющая способность воды. Наиболее распространенные в природных водах соли, обусловливающие их минерализацию, по-разному реагируют на температурный фактор: растворимость одних солей сильно увеличивается с ростом температуры, других, наоборот, падает; некоторые соли слабо реагируют на изменение температуры (табл. 7).

Как явствует из главы VI, растворимость натриевых солей, в общем, увеличивается с возрастанием температуры, а кальциевых солей (за исключением $CaCl_2$) падает. Растворимость кремнезема в определенных пределах увеличивается пропорционально росту температуры. Растворимость же $MgCO_3$ даже в воде, насыщенной CO_2, с увеличением температуры от 13 до 100° С падает с 28,4 до 0,0 г/л. Аналогично изменяется и растворимость карбонатов кальция.

С ростом температуры увеличивается диссоциация воды, так как такой процесс является эндотермическим. Это вызывает повышение активности ионов $H^{\cdot}$ и $OH^{\prime}$, входящих в состав минералов водоносных пород. В условиях повышенных температур гидролизу подвергаются не только простые соли, но и силикаты и алюмосиликаты.

Растворимость углекислоты с ростом температуры и давления заметно увеличивается (С. Д. Малинин, 1959). Растворимость многих соединений мышьяка и бора с возрастанием температуры увеличивается (С. Р. Крайнов, М. Х. Корольков, 1964).

Величина температуры определяет фазовые переходы воды, течение биохимических реакций и скорость химических реакций. Для биохимических процессов характерным порогом является 50° С — начало свертывания белков и замирание органической жизни, хотя жизнедеятельность некоторых видов бактерий возможна и при бóльших температурах.

Изменение температуры сказывается на вязкости воды. Единица вязкости — сантипуаз — определена при температуре 20° С. При охлаждении воды до 0° С вязкость воды достигает 1,789 сантипуаза, а при нагревании до 100° С уменьшается до 0,284 сантипуаза. С температурными условиями тесно сязаны степень подвижности воды и проницаемость пород. В результате повышения температуры с глубиной происходит освобождение физически связанной воды и увеличение пористости горных пород и их фильтрационной способности.

Существуют три характерные температурные точки, соответствующие переходу воды из жидкого состояния в твердое и парообразное: первая 0°, вторая 100° и третья 374° С. В обстановке водоносного пласта точки фазового перехода могут не совпадать с указанными температурами. К характерным точкам следует отнести и температуру +4° С, при которой вода обладает наибольшей плотностью.

Исследования строения жидких растворов с помощью рентгеновских лучей показывают, что различные ионы в растворе влияют на структуру воды (В. П. Данилов, 1936), «укрепляя» или «разрыхляя» раствор. Это же подтверждается исследованием критических температур водных растворов, содержащих те или иные ионы и гидраты. Все растворы имеют более высокую критическую температуру по сравнению с критической температурой чистой воды (374° С). Наличие ионов натрия очень повышает критическую температуру раствора (Н. И. Хитаров и др., 1939). В многокомпонентной системе это влияние различных ионов весьма сложное. Критическая температура зависит от состава компонентов и от их концентраций. Однако возрастание критической температуры с повышением концентрации раствора резко проявляется только в простых по составу растворах; в сложных растворах это возрастание замедляется. По мнению В. И. Вернадского (1933), для растворов, существующих в глубоких частях земной коры в обстановке высоких давлений, критическая температура может достигать 425° С.

Таким образом, в процессе движения подземных вод из верхних холодных горизонтов в нижние нагретые температура выступает в роли косвенного фактора метаморфизации химического состава вод. По мере опускания подземных вод под воздействием температурного градиента некоторые соли, выпадая в осадок, постепенно уходят из раствора и заменяются такими солями, для которых высокотемпературная обстановка является

более благоприятной. В связи с этим изменяется химический тип воды. Хотя некоторые типы вод (например, хлоридные натриевые) могут существовать в очень широком диапазоне температур, тем не менее для каждой температурной зоны характерен свой особый химический состав.

В сказанном можно убедиться на примере районов с глубокой циркуляцией подземных вод и с развитием геохимически инертных пород. Слабоминерализованные термы северных цепей Тянь-Шаня являются по катионному составу натриевыми, хотя в области их питания распространены гидрокарбонатные кальциевые воды. На больших глубинах, где господствуют высокие температуры, гидрокарбонатные кальциевые воды становятся неустойчивыми и метаморфизуются в силикатно-гидрокарбонатные натриевые, что сопровождается образованием минерала кальцита. В данном примере наряду с метаморфизацией вод идет обогащение их ионами путем растворения силикатов натрия.

Подземные воды, погружаясь в недра земли, подвергаются воздействию региональных геотермических полей, обусловленных общим геотермическим градиентом, или локальных термических аномалий, возникающих при внедрении магматических масс. По данным Г. С. Лавринга (1959), температура пород при внедрении интрузии увеличивается до 500—1200° С. Следовательно, магматические очаги могут рассматриваться как активизаторы гидрохимических процессов.

Величина геотермического градиента зависит от характера геологических структур, литологического состава пород и других обстоятельств. В среднем для верхней части стратисферы температура на каждый километр глубины увеличивается на 32,9° С; на глубине 20 км вероятное ее значение около 600° С, а для нижней границы земной коры — 1000—1100° С (К. Ф. Богородицкий, 1964). Подземная гидросфера содержит преимущественно термальные воды и только небольшая зона вод и пород земной коры является охлажденной. Как показало бурение, уже на глубине 2000—3000 м вскрываются воды с температурой 70—100° С и более. Проявление глубоких вод стратисферы можно наблюдать в районах тектонических нарушений, где эти воды выходят на поверхность в виде горячих источников или парогидротерм.

Как указывает Б. Ф. Маврицкий (1964), в артезианских бассейнах (Западно-Сибирском, бассейнах Предкавказья и др.) гидрокарбонатные кальциевые воды обычны в зоне холодных вод и редко встречаются при температуре выше 20° С. Сульфатные воды встречаются в температурных зонах до 50° С, в условиях которых активно протекает процесс десульфатизации, приводящий к исчезновению подобного состава вод в более высокотемпературных зонах. Наблюдаемые в районах современного вулканизма сульфатные кислые воды с температурой выше

50° С, как правило, связаны с окислением в поверхностных условиях сероводорода и сернистого газа, поднимающихся из глубины. Хлоридные воды встречаются в любых температурных зонах. В зонах современного и молодого вулканизма термальные воды, выходящие на поверхность с температурой более 100° С, как правило, являются хлоридными натриевыми.

Необходимо отметить, что на большой глубине прослежена зона термальных хлоридных рассолов типа IIIб. Эти рассолы по преобладающим катионам местами являются кальциево-натриевыми, натриево-кальциевыми и даже кальциевыми. В Восточной Сибири и в США обнаружены весьма крепкие (500—650 г/л) термальные хлоридные рассолы, состоящие на 80—90% из хлоридов кальция. Как показали наблюдения (Е. В. Пиннекер, 1964), указанного состава рассолы, по-видимому, могут существовать только при высокой температуре и давлении. Так, рассолы, вскрытые на глубине 1130 м с температурой 40,7° С, при выходе на поверхность имели температуру 12—15° С. Вследствие изменения термодинамических условий из этих рассолов кристаллизовались соли, главным образом хлориды кальция.

В земной коре выделяются три гидротермические зоны (К. Ф. Богородицкий, 1964):

1) зона подземных вод с температурами ниже точки кипения (при атмосферном давлении),

2) зона подземных вод с температурами выше точки кипения (перегретых вод),

3) зона подземных вод с температурами выше критической (газообразных вод).

Различают также области азональные, обладающие повышенным геотермическим градиентом, к которым относятся области современного вулканизма, районы тектонических нарушений с выходами горячих вод и пара, обширные площади самовозгорания углей и сланцев и участки интенсивного окисления сульфидов.

Причиной возникновения перегретых подземных вод являются повышенные пластовые давления. В зависимости от последних температура перегретых вод может с глубиной возрастать от 100° С до критической. От менее перегретых вод (с температурами ниже 100° С) перегретые воды отличаются прежде всего физическими свойствами — плотностью и вязкостью, оказывающими большое влияние на характер их передвижения в породах. Увеличение температуры приводит к понижению их плотности и вязкости, при повышении давлений происходит иное явление.

Отличительной чертой перегретых вод является также некоторая специфичность формирования их состава, что обусловлено высокими температурами, за счет которых происходит повышение диффузии веществ, увеличение скорости химических реакций, уменьшение растворимости газов, ограничение

микробиологической деятельности, а также изменение активности процессов ионного обмена.

На территории СССР намечаются четыре области со следующими возможными глубинами залегания перегретых вод: I — менее 2,5 км, II — от 2,5 до 5 км, III — от 5 до 10 км, IV — более 10 км. Наиболее широко распространены области II и III. По данным К. Ф. Богородицкого (1964), перегретые воды обладают в основном хлоридным натриевым составом. На отдельных участках встречены также хлоридно- и сульфатно-кальциевые пластовые воды и гидрокарбонатно- и сульфатно-натриевые трещинно-жильные воды (терминология К. Ф. Богородицкого).

Преобладающая минерализация пластовых перегретых вод составляет 10—100 г/л, pH изменяется от 6 до 8. Наиболее распространенными газовыми компонентами в этих водах являются CH_4, CO_2 и N_2. В отличие от пластовых трещинно-жильные перегретые воды характеризуются слабой минерализацией (редко превышающей 2—3 г/л) и в ряде случаев явно кислой реакцией ($pH<2$). Кроме того, они обогащены большим количеством микроэлементов и в значительной степени газонасыщены.

Надо полагать, что в химическом составе слабоминерализованных перегретых вод большую роль играет кремнекислота.

С понижением температуры происходит уменьшение самодиффузии ионов в растворе и изменение трансляционного движения молекул воды, которые снижают скорость химических реакций. М. М. Дербенева (1964) исследовала влияние температуры на выщелачивание горных пород и пришла к следующим выводам: 1) при понижении температуры взаимодействующих веществ до отрицательных ее значений скорость реакции обмена ионов, входящих в состав поглощенного комплекса породы, не уменьшается; 2) при прочих равных условиях при отрицательной температуре в незначительной степени снижается выщелачивание соединений, образованных ионами малых энергий гидратации, т. е. ионами $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$; 3) при отрицательной температуре выщелачивание соединений, образованных ионами больших энергий гидратации $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ при прочих равных условиях меньше, чем при положительной.

Рассолы зоны вечной мерзлоты часто имеют отрицательную температуру до минус 20° С (А. И. Дзенс-Литовский, 1964).

2. ДАВЛЕНИЕ

Одновременно с увеличением температуры с глубиной изменяется и давление. Последнее, если исходить из того, что средняя плотность пород верхней части литосферы равна 2,79, возрастает на протяжении 1 км на 279 атм. Если принять среднюю плотность воды равной 1,00, то на глубине 1 км гидростатическое давление будет достигать 100 атм. Давление в меньшей

степени, чем температура, влияет на растворяющую способность воды. Однако на больших глубинах с этим фактором следует считаться, поскольку растворяющая способность воды значительно увеличивается. Эмпирических данных по этому поводу очень немного.

По термодинамическим расчетам Гибсона (1938) растворимость солей с увеличением давления на 100 атм. увеличивается следующим образом: $CaCO_3$ на 7,5%, ангидрита ($CaSO_4$) на 7,7%, гипса на 5,7%, CaF_2 на 3,3%.

В. И. Манихин (1962, 1965) исследовал растворимость ангидрита при давлениях 500, 1000, 2000, 3000 кг/см² и температурах 30, 40 и 50° С. Результаты его определений сведены в табл. 9.

Таблица 9

Растворимость ангидрита в воде при различных давлениях и температурах, по В. И. Манихину

Давление, кг/см²	$CaSO_4$, г на 100 г раствора		
	30°С	40°С	50°С
1	0,25	0,22	0,19
500	0,38	0,37	0,45
1000	0,84	0,70	1,00
2000	1,44	1,30	1,70
3000	1,90	2,10	3,00

Как видно из результатов, приведенных в табл. 9, растворимость ангидрита при исследованных температурах с повышением давления сильно возрастает. Более интенсивно увеличивается растворимость с повышением давления при температуре 50° С. Интересно отметить, что зависимость растворимости $CaSO_4$ от температуры при разных давлениях неодинаковая. Если при атмосферном давлении с увеличением температуры растворимость этой соли вообще падает, то при давлении 3000 кг/см² наблюдается обратная зависимость: растворимость $CaSO_4$ с увеличением температуры от 30 до 50° С возрастает от 1,90 до 3,00 г на 100 г раствора. Следовательно, на больших глубинах условия равновесия в растворах будут совершенно иными, чем на поверхности.

Н. И. Хитаров (1957), экспериментально изучавший растворимость кремнезема при высоких температурах (300—600° С) и высоких давлениях (1000—4000 кг/см²), пришел к выводу, что в подобных условиях значение величины перехода в раствор кремнезема достигает нескольких граммов на литр.

В процессе поднятия вод, насыщенных некоторыми компонентами на глубине, будет происходить выпадение солей из раствора и, следовательно, уменьшение минерализации. Однако в данном случае большее влияние на метаморфизацию состава подземных вод оказывает уменьшение растворимости не вследствие падения давления, а вследствие происходящего при этом выделения газа. При потере водой двуокиси углерода (CO_2) целый ряд минералов, элементы которого ранее удерживались в растворе, начнут отлагаться.

3. ВНУТРИПОРОДНОЕ ИСПАРЕНИЕ

Процесс испарения является главным фактором формирования минерализации и химического состава поверхностных и грунтовых вод в аридных климатических условиях (глава III). Существование в природе внутригрунтового (внутрипородного) испарения подтверждается наблюдениями. В. Н. Кунин (1959) приводит ряд доводов в пользу наличия испарения с поверхности зеркала грунтовых вод при любой глубине его залегания. Суть вопроса, следовательно, состоит в том, на какой глубине и в каких условиях данный процесс приобретает реальное значение. Для подземных вод, находящихся в интенсивном движении, внутрипородное испарение не может быть ведущим фактором увеличения их минерализации.

Вопрос о существовании подземного испарения на больших глубинах является дискуссионным. Никаких конкретных данных по этому поводу пока не имеется. В начале XX века американские геологи Миллс и Уэльс (В. А. Сулин, 1935) предложили гипотезу, объясняющую высокую минерализацию вод нефтяных месторождений подземным испарением. Согласно этой гипотезе, поверхностная вода, обогащенная при циркуляции по осадочным породам растворимыми солями, повышает свою концентрацию в основном под воздействием расширения и выделения заключенного в ней газа. К числу факторов, определяющих испарение на глубине, относятся повышение температуры, появление и движение газа и степень насыщения подземной атмосферы водяными парами.

Увеличение минерализации нефтяных вод сопровождается выпадением карбонатов, силикатов, сернокислого кальция, а в некоторых благоприятных случаях даже хлоридов натрия.

Особенно интенсивно этот процесс проявляет себя после вскрытия нефтяного месторождения. Миллс и Уэльс полагали, что концентрирование подземных вод нефтяных месторождений происходит в течение длительных геологических периодов.

В. И. Вернадский признавал возможность увеличения минерализации подземных вод за счет испарения. Он писал: «по мере углубления пресные пластовые воды сходят на нет, и начинают

преобладать соленые пластовые воды. Наконец, для самых глубоких вод явно начинают преобладать пластовые рассольные воды. Это указывает прежде всего на подземное испарение пластовых вод... Ход подземного испарения благодаря повышению температуры сказывается и в другом огромном явлении, которое связано с полным застыванием рассольных пластовых вод, с прекращением их бытия. Этот процесс играет огромную роль в создании рудных и полезных ископаемых вообще» (В. И. Вернадский, 1932, стр. 66).

Большое значение подземному испарению придавал и В. А. Сулин. По его представлению, основными факторами концентрирования подземных вод на глубине являются: «выщелачивание из пород растворенных солей, повышение температуры пород и воды по мере увеличения глубины их залегания и связанное с этим испарение воды, в известной мере процессы гидратации минеральных образований пород и, наконец, процессы испарения вод, текущие под воздействием значительных масс газов, часто углеводородов, заключенных в горных породах» (В. А. Сулин, 1935, стр. 26). Факторами, унифицирующими первичный состав природных вод, по В. А. Сулину, являются десульфатизация и катионный обмен, которые переводят соленые воды земной поверхности в «хлор-кальциевые» воды нефтяных месторождений, а пресные сульфатно-натриевые воды — в воды «хлоридно-щелочные».

В последние годы гипотеза подземного испарения, в несколько иной модификации, пропагандируется М. Е. Альтовским (1950, 1958, 1964). Согласно гипотезе этого автора, для формирования глубоких высокоминерализованных вод существенное значение имеет процесс их концентрирования, обусловленный потерей молекулы воды в результате подземного испарения, гидратации и (для некоторых участков) под влиянием альфа-излучения. По М. Е. Альтовскому, более широкое значение имеют взаимосвязанные процессы подземного испарения и гидратации.

Подземное испарение выражается в переходе подземных вод в газовую фазу на грани твердой и жидкой фаз, т. е. на контакте минеральных частиц водоносного горизонта с водой. «Повсюду рассеянные в подземной воде мельчайшие пузырьки газов различного генетического происхождения и являются той газовой фазой, внутри которой происходит подземное испарение всех подземных вод, в том числе и глубоких напорных».

«Большая часть смеси газов и водяных паров рассеивается в земной коре и улетучивается вновь в атмосферу путем вертикальной диффузии и путем выделения спонтанных газов, идущих вверх по восстанию слоев или по глубоким тектоническим трещинам (минеральные источники)» (1950, стр. 28).

По утверждению М. Е. Альтовского, «на протяжении всей геологической истории подземных вод существовал и существует

большой гидрогеологический цикл, не связанный с определенной гидрогеологической зоной. Этот цикл состоит из двух ветвей (нисходящей и восходящей), характеризующих два противоположно направленных процесса. Один из них заключается в том, что влага атмосферного происхождения стремится заполнить все поры и трещины в литосфере холодной, слабо насыщенной разнообразными компонентами водой, создающей до некоторой глубины зону выщелачивания. Второй противоположно направленный процесс обусловлен внутренней и внешней теплотой земного шара, под влиянием которой проникающие в литосферу холодные, слабо концентрированные воды нагреваются, концентрируются, частично испаряются с выпадением различных солей, создавая зоны цементации, и, наконец, превращаются в рассолы с почти предельным насыщением хлоридами натрия и другими более высокорастворимыми солями» (1958, стр. 37—40).

Сторонник изложенной гипотезы И. К. Илларионов дает следующее логическое обоснование существования подземного испарения: «Каждая нижележащая зона стратисферы вместе с зоной вышележащей представляет собой сопряжение двух сред с различными величинами температуры и парциального давления газов и паров в подземной атмосфере, в составе которого в больших количествах имеются и пары воды» (И. К. Илларионов, 1958, стр. 56). «Пары воды из нижележащей зоны постоянно будут мигрировать в вышележащую, а оттуда еще выше — в следующую зону и т. д. Для сохранения равновесия в указанной выше системе на место ушедших паров воды сейчас же будут поступать другие массы паров, вновь образовавшиеся из жидкой воды» (М. Е. Альтовский, 1950, стр. 56).

Особенно интенсивно этот процесс, по И. К. Илларионову, осуществляется в нефтеносных горизонтах, которые он характеризует как «хорошие насосы, перекачивающие водяные пары из нижележащих зон стратисферы в верхние. Солевые компоненты при этом остаются на местах...» (И. К. Илларионов, 1958, стр. 57).

Подобные же идеи развивал в свое время А. Ф. Лебедев (1936). Поскольку с возрастанием температуры с глубиной должна возрастать и упругость водяных паров, А. Ф. Лебедев пришел к заключению, что в глубоких пластах земли имеет место поток парообразной воды из недр земли в более поверхностные пласты земной коры. При этом аналогия проводилась не с «насосами», а с «перегонными аппаратами» (1936, стр. 226).

А. Ф. Лебедев пытался таким способом объяснить образование подземных водоносных горизонтов. Однако эта часть его учения о происхождении подземных вод была признана ошибочной и не имела тогда последователей.

Высказывания о подземном испарении мы встречаем и в ста-

рой литературе. Так, в 1746 г. профессор Кюн из Данцига опубликовал трактат «Разумные мысли о происхождении источников и подземных вод» (К. Кейльгак, 1935). Морская вода, по Кюну, проникает в землю, где под влиянием внутренней теплоты земного шара постепенно испаряется. Кюном дано и соответствующее «математическое обоснование» своих рассуждений. Правда, в современной трактовке гипотезы подземного испарения в недра земли инфильтруется континентальная вода, причем пресная, но от этого суть дела не меняется. Многие ученые XVII и XVIII веков возражали против этой теории, указывая на то, что постепенное накопление солей, осаждающихся при испарении из морской воды, давным-давно должно было бы привести к совершенному заполнению пустот.

Перейдем к критическому рассмотрению аргументации М. Е. Альтовского, трактующего подземное испарение как весьма длительный процесс, осуществляемый в разрезе геологического времени. В более ранней статье (1950) он приводит подсчеты величин подземного испарения для водоносных горизонтов различного возраста, начиная от девона и кончая третичной системой. Получаются незначительные величины, колеблющиеся от 3 до 40 мм^3 в год из 1 м^3 воды. Поскольку упругость пара минерализованных вод значительно ниже таковой пресных, надо полагать, что испарение совершается по затухающей кривой и при достижении стадии рассолов оно фактически прекращается.

Отсюда следует, что формирование подземных рассолов произошло еще в отдаленные геологические эпохи и поэтому их следует рассматривать как наследие предыдущих эпох — древние континентальные воды, подвергшиеся в недрах земли концентрированию и изменению вследствие выпадения из них солей. Это — аналоги эпигенетических погребенных вод морского генезиса, против возможности сохранения которых категорически возражал М. Е. Альтовский. Следовательно, запасы этих высокоминерализованных вод, накопленные в течение многих миллионов лет, практически являются не динамическими, а статическими, так как то незначительное пополнение, которое поступает вследствие испарения уже сформировавшихся рассолов, вряд ли серьезно можно принимать в расчет.

По М. Е. Альтовскому, процессы растворения и выпадения солей оказывают огромное влияние на формирование различных химических типов вод. Взаимодействию же вод с породами и, в частности, катионному обмену он отводит второстепенную роль. Основываясь на растворимости солей, М. Е. Альтовский намечает четыре схемы изменения химических типов вод вниз по падению пластов. Для доказательства реальности предлагаемых схем автор указывает на существование их в природных условиях. Тем не менее объяснить генетическую сущность

закономерных переходов одних химических типов вод в другие с позиций гипотезы подземного испарения никак нельзя. Почему, например (схема «Т») хлоридно-натриевые воды в результате концентрирования, пройдя стадию хлоридно-натриево-магниевых, превращаются в хлоридно-натриево-кальциевые?

В качестве «прямых доказательств» подземного испарения глубоких напорных вод М. Е. Альтовский приводит следующие факты: наличие паров воды в высоконагретых участках Земли (гейзеры и источники, дающие чистый водяной пар), наличие подземных вод с температурой свыше 100° С, высокую плотность нефтяных вод.

С перечисленными доказательствами вряд ли можно согласиться. Дело в том, что гейзеры образуются в тех районах, где недалеко от поверхности залегают еще не остывшие магматические очаги. Превращение воды в пар имеет место на последнем отрезке циркуляции воды. Наличие подземных вод с температурой свыше 100° С еще не говорит о том, что на больших глубинах такие воды подвергаются испарению, поскольку этому процессу противодействует огромное давление. Согласно А. М. Овчинникову (1961 а), на известной глубине подземные воды находятся в перегретом состоянии и даже в надкритическом состоянии и при температуре 200—300° С представляют жидкие растворы.

Интенсивное, нарастающее к дневной поверхности парообразование в высокотермальных водах имеет место в приповерхностных горных породах, в условиях давлений, приближающихся к атмосферному. Это сопровождается довольно значительным (иногда на 10—20%) концентрированием ионно-солевого состава терм (В. В. Иванов, 1961). По мере снижения давления происходит постепенная, к моменту выхода на поверхность почти полная дегазация термальных вод.

Наконец, высокая плотность нефтяных вод (подразумевается плотность чистой воды, освобожденной от солей, так называемая «частная» плотность) не обязательно связана с подземным испарением. Эти воды содержат органическое вещество, которое тоже может служить источником обогащения вод тяжелыми изотопами. И если даже дифференциация изотопов нефтяных вод осуществилась под влиянием испарения, то почему именно подземного? Став на позицию погребенных вод, с таким же успехом можно доказывать, что обогащение тяжелыми изотопами произошло в период пребывания вод в морских лагунах, где они подвергались длительному испарению.

Таким образом, выдвигаемые автором доводы нельзя принимать как «прямые доказательства» защищаемой им гипотезы.

Перейдем к обсуждению вопроса о механизме подземного испарения. Газирующие минеральные источники, на которые ссылается М. Е. Альтовский, не могут способствовать увеличе-

нию минерализации подземных вод, поскольку через них осуществляется разгрузка не только воды, но и растворенных в ней солей. Газовая фаза газирующих источников чаще всего образуется на некоторой глубине от поверхности в связи с уменьшением гидростатического давления. И, кроме того, само по себе появление источников свидетельствует о процессах водообмена в водоносном горизонте.

Несмотря на огромное давление, в глубинных водах, по М. Е. Альтовскому, беспрерывно продуцируются газовые пузырьки: на смену поднявшимся кверху газовым пузырькам, уносящим с собой пары воды, появляются новые. К сожалению, в статьях автора нет анализа этого явления. Автор ограничивается утверждением, что разнообразные газы обусловливают формирование пузырьков. А между тем решение вопроса о наличии и размерах подземного испарения в глубоких горизонтах в первую очередь упирается в выяснение условий образования свободной газовой фазы на больших глубинах. Рассмотрим кратко этот процесс в двух аспектах — биохимическом и физическом.

Общее количество газов, постоянно выделяющихся с поверхности земли, действительно огромно. Однако большинство газов способно образовывать свободную газовую фазу на незначительной глубине, в приповерхностных горизонтах. В более глубоких горизонтах вследствие высокой растворимости газы находятся преимущественно в растворенном состоянии. Углекислота в областях развития углекислых минеральных вод образует газовые пузырьки в верхней насыщенной водой зоне земной коры мощностью всего 8—20 м.

Причина весьма редкого нахождения в природе месторождений углекислоты заключается в ее высокой растворимости в подземных водах. Только в концентрированных рассолах и при застойном режиме возможно образование свободной углекислой газовой фазы. Подобные условия существуют на американских месторождениях углекислоты (Winchester, 1935).

Азотные газовые струи воздушного происхождения при выходе на дневную поверхность создают еще меньшую избыточную упругость и на глубине в несколько метров находятся целиком в растворе. Азот биогенного происхождения характерен для нефтяных горизонтов и в обычных условиях имеет второстепенное значение.

Сероводород и аммиак еще в меньшей степени способны образовывать газовые пузырьки. Кстати отметим, что возникновение сероводорода есть результат перехода растворенных в воде ионов SO_4'' в газ (десульфатизация), что в некоторых случаях сопровождается уменьшением минерализации воды. Главными газами, способными создавать газовую фазу на значительной глубине, являются, по-видимому, углеводороды.

Тяжелые углеводороды, ассоциирующиеся преимущественно с нефтью, встречаются в природе редко, и поэтому единственным газом, выполняющим функции повсеместного транспортера паров воды из недр земли в атмосферу, мог быть метан. Процесс образования газов метановой группы при разложении органического вещества имеет место всюду в поверхностной зоне литосферы и протекает непрерывно. И тем не менее на фоне столь широкого распространения метана для формирования газовой фазы в глубоких горизонтах требуются специфические условия.

Биохимические процессы, энергично протекающие в начальной стадии преобразования осадка, по мере формирования осадочной толщи постепенно затухают. Давление играет отрицательную роль, поскольку процессы разложения органического вещества совершаются с увеличением объема. Хотя существуют термофильные и галофильные бактерии, но, в общем, высокая минерализация воды и слишком высокая температура угнетающе действуют на деятельность бактерий. В результате всего этого в глубоких водоносных горизонтах создается крайне неблагоприятная обстановка для образования газовых пузырьков.

Как пишет В. Н. Корценштейн, «при температуре 90—100° С существует полная стерилизация пластовых вод и прекращается окисление углеводорода. Следует полагать, что по всей вероятности в этих условиях прекращается и биохимическая деятельность бактерий, генерирующих углеводороды» (1960, стр. 194).

Важно отметить и следующее обстоятельство. Воды, содержащие сульфаты, окисляют горючие газы, превращая их в углекислоту и сероводород. Последние же, обладая высокой растворимостью, не смогут сохранить газовую фазу. Таким образом, даже в случае возникновения в воде метановых пузырьков при поднятии их кверху по восстанию пластов они растворяются в воде, а присутствующий в пузырьках водяной пар конденсируется.

Метан относится к слаборастворимым газам. На глубине 2000—3000 м под влиянием возросшего давления растворимость его увеличивается в десятки раз. С другой стороны, при увеличении температуры от 0 до 80—90° С растворимость его падает в 3—4 раза. Однако минимальные значения коэффициенты растворимости приобретают при 90° С. С дальнейшим ростом температуры коэффициенты возрастают и при 160° С они в 3—4 раза больше, чем при 90° С (В. Н. Корценштейн, 1961). В соответствии с таким поведением коэффициентов растворимости метана при повышении температуры до 90° С наблюдается увеличение давления насыщения пластовых вод, а затем дальнейший рост температуры приводит к резкому снижению давления насыщения (при неизменных объемах растворимых газов и минерализации воды).

Как предполагает В. Н. Корценштейн (1960), в условиях высоких температур (120—180° С) и пластовых давлений (300—500 атм.), характерных для глубин 4—5 км, доступных в настоящее время для бурения, предельное газонасыщение пластовых вод является, по-видимому, редким случаем, поскольку для этого требуется 5—6 л метана на 1 л воды (стр. 194).

Растворимость всех газов резко уменьшается в рассолах, но последние представляют собой конечную стадию формирования подземных вод в результате испарения.

Подземное испарение, возможно имеющее место в верхних водоносных горизонтах, по мере углубления затухает и в глубинных водах, как правило, прекращается. Этим процессом, конечно, нельзя объяснить происхождение огромных запасов высокоминерализованных вод в земной коре. По-видимому, в водах нефтяных месторождений роль подземного испарения возрастает. Однако сделанные Рассэлом подсчеты количества газа, которое могут генерировать битуминозные толщи, показывают, что значительные массы высококонцентрированных вод нефтяных месторождений не могли возникнуть за счет подземного испарения. По мнению Рассэла, испарением можно лишь объяснить повышенные концентрации вод, заключенных в изолированных, маломощных и линзообразных прослоях водоносных песков, залегающих на пути миграции газа.

Одним из важных факторов концентрирования подземных вод, по мнению сторонников гипотезы подземного испарения, является гидратация минералов, в частности, как указывает М. Е. Альтовский, превращение ангидрита в гипс. И это положение вызывает глубокое сомнение. В земной коре наряду с гидратацией минералов протекают процессы дегидратации, сопровождаемые выделением воды и опресняющие в какой-то степени водоносные горизонты. Переход ангидрита в гипс может происходить до глубины 100—150 м (А. Г. Бетехтин, 1950, стр. 551). В более глубоких горизонтах ввиду высокого давления превращение ангидрита в водный сульфат — гипс — мало вероятно. На значительных глубинах, где залегают высокоминерализованные обычно термальные воды, обстановка не благоприятствует гидратации минералов. Скорее всего, здесь будет наблюдаться обезвоживание минералов. Например, мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), попав в среду хлоридно-натриевых рассолов, потеряет свои молекулы воды и превратится в тенардит. Эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) под воздействием хлоридно-кальциевых минерализованных вод переходит в ангидрит с образованием в растворе хлоридов магния.

Таким образом, гидратация минералов, имеющая место в верхних горизонтах, в глубинных водах сменяется дегидратацией, препятствующей концентрированию подземных вод.

Для доказательства подземного испарения указывается на

наличие вторичных минералов, которые якобы выпали из подземных растворов при достижении ими соответствующих концентраций. По характеру вторичных минералов можно судить о минерализации и составе вод, циркулировавших в толще, но не о причинах возникновения рассолов. Чаще всего вторичные минералы кристаллизуются в результате более сложных гидрохимических процессов, чем простое испарение. Например, десульфатизация вод приводит к условиям, благоприятным для осаждения карбонатов кальция и магния. Выпадение солей может происходить при смешении вод разного состава, при уменьшении растворяющей способности воды вследствие падения гидростатического давления и т. д.

Нередко в природных условиях отложение солей из вод сопровождается уменьшением их минерализации. По данным В. А. Ковды (1954), высокоминерализованные растворы, имеющие концентрацию сернокислых солей, близкую к насыщению, при взаимодействии с породами, содержащими обменный кальций, уменьшают свою суммарную концентрацию примерно на 25%.

По поводу гипотезы подземного испарения нами были высказаны критические замечания (Е. В. Посохов, 1961), на которые никаких возражений со стороны ее защитников не последовало. Придав данной гипотезе универсальное значение, М. Е. Альтовский и в последней своей статье (1964) не привел убедительных доводов в ее пользу.

4. ВРЕМЯ И ПРОСТРАНСТВО

Время — весьма существенный фактор формирования подземных вод, так как тектонические движения, минералообразование и другие процессы, вызывающие изменения химического состава подземных вод, совершаются с геологической медленностью. А. Е. Ферсман писал: «время является одной из важных координат природы» (1947, стр. 121). Значение рассматриваемых факторов подчеркивалось в работах В. И. Вернадского и К. В. Филатова, о чем подробно сказано в главе I.

Ф. И. Быдин (1963) указал на особое значение фактора времени при выяснении роли атмосферных осадков в накоплении водных ресурсов. Им выделены «эпохи» и «эры» действия осадков. В книге А. А. Коноплянцева с соавторами (1963) дано разделение основных режимообразующих факторов по продолжительности их воздействия.

Время — косвенный фактор. От него зависит действие прямых и некоторых косвенных факторов. По длительности функционирования можно различать три группы факторов. К первой группе относятся такие факторы, влияние которых сказывается на химическом составе подземных вод в течение геоло-

гического времени. Это — тектонические движения, процессы минералообразования, уплотнения и цементации горных пород, процессы выветривания и почвообразования, изменения климатических условий, гравитационная дифференциация и другие. Ко второй группе принадлежат факторы, претерпевающие изменения в многолетнем разрезе времени: периодические колебания климата и сопряженные с ними изменения гидрологического режима, интенсивность почвообразования, выветривания и прочее. И к третьей группе относятся факторы, действие которых проявляется в определенные сезоны года: испарение, промерзание и прочее. Наряду с перечисленными существуют факторы эпизодические: вулканизм, землетрясения и другие.

Н. А. Огильви (1959) обосновал понятие об естественном гидрогеохимическом поле подземных вод. В этом поле концентрация в воде каждого вещества i будет определяться не только координатами исследуемой точки, но и временем τ, т. е. $c_i(x, y, z, \tau)$. Зависимость концентрации различных веществ от времени особенно проявляется в верхних зонах интенсивного водообмена. В более глубоких горизонтах зависимость концентрации от времени значительно ослабевает и гидрохимическое поле этих глубоких вод, согласно Н. А. Огильви, может приниматься за «квазистационарное». В земной коре термодинамические условия нигде не остаются строго постоянными. Даже в глубоких слоях земной коры медленно изменяется температура и напряженное состояние горных пород под влиянием орогенических движений и более интенсивно меняется гидростатическое давление воды под влиянием режимных изменений поверхностных вод.

Тем не менее покоящиеся в недрах земли подземные рассолы в течение геологических периодов пребывают в состоянии длительного гидрохимического равновесия. Хотя при этом термодинамические условия залегания рассолов во времени не постоянны, с чем, очевидно, связана некоторая метаморфизация рассолов, но интервал количественных изменений в соотношениях ионов, по-видимому, не выходит из тех рамок, при которых изменяется качество, т. е. первоначальный тип захороненных рассолов во многих случаях сохраняется. Следовательно, глубинные рассолы могут отражать химический состав древних морей.

Подобно тому, как палеонтолог по ископаемым остаткам организмов изучает историю растительного и животного мира прошлых геологических эпох, так и гидрогеолог, всесторонне анализируя химический состав погребенных вод и учитывая физико-географические условия прошлого, литологию вмещающих воду пород, изменения характера морской седиментации и прочее, может воспроизвести химическую эволюцию гидросферы.

В рассолении геологических структур, некогда пропитанных морскими водами или содержащих твердые соли, время

приобретает ведущее значение. Процессы выноса солей становятся заметными в ходе геологического времени. Об этом можно судить хотя бы потому, что грунтовые воды апшеронских и хазарских отложений Прикаспийской низменности до сих пор несут на себе следы морского покрытия (Е. В. Посохов и П. В. Гордеев, 1962). Конечная стадия рассоления осадочных толщ, содержащих морские соли, характеризуется иногда появлением вод первого типа.

Значение пространства или, иначе, длины путей циркуляции, вероятно, можно выразить следующим образом: чем длиннее путь движения воды, тем в большей степени, при прочих равных условиях, она обогащается солями. Однако в области развития скальных, трудно растворимых пород и при очень длинных путях циркуляции воды могут сохранять низкую минерализацию. С гидрохимической точки зрения особый интерес представляют короткие пути циркуляции. Изучая воды в пределах начальных коротких путей, можно увидеть тесную связь состава вод с петрографическим типом породы и выяснить источники поступления в воду микроэлементов.

Для уяснения той роли, какую играет фактор пространства в формировании гидрохимических типов, сравнивают между собой составы вод какого-нибудь артезианского горизонта, пробы которых отобраны из скважин, расположенных на разном расстоянии (порядка нескольких километров) от области питания, с составом воды в самой области питания. В результате выявляются трудно объяснимые изменения как минерализации, так и химического состава. Все эти изменения относятся за счет процессов метаморфизации. Сосредоточивая внимание на пространстве, опускают из вида фактор времени. Круговорот воды в артезианских бассейнах определяется миллионами и десятками миллионов лет, а за этот период состав воды в области питания и ее местоположение могли неоднократно измениться. Следовательно, сравнивается состав вод, различных по генезису. Такого рода сопоставления будут правильными, если они ведутся с учетом фактора времени и на базе палеогидрогеологического анализа.

Сторонники теории метаморфизации отрицают унаследованный характер химического состава глубинных вод типа IIIб. По их мнению, такое представление противоречит обычному строению гидрохимических разрезов. В вертикальном разрезе при переходе от верхней к нижним зонам часто наблюдается увеличение минерализации вод, повышение их хлоридности, падение сульфатности и карбонатности. В соответствии с этим гидрокарбонатные кальциевые воды с увеличением глубины переходят в сульфатные натриевые и, в конечном счете, в хлоридные кальциевые. Указанные превращения одних типов вод в другие объясняют растворением солей и метаморфизацией,

обусловленной катионным обменом и потерей иона SO_4'' в восстановительной среде. Метаморфизация вод продолжается на глубине, при застойном режиме. Здесь идет обогащение вод хлоридами кальция и бромом, сущность которого до сих пор остается неясной. Оба эти компонента используются как показатели степени метаморфизации вод.

Важно отметить, что указанный «нормальный» гидрохимический разрез присущ только замкнутым мульдообразным структурам. В другой обстановке, в зависимости от гидрогеологических условий, могут иметь место совершенно иные чередования гидрохимических зон и иной ход изменения минерализации с глубиной.

Приведем критические замечания по поводу изложенной интерпретации «нормального» гидрохимического разреза. В нем воды нижней зоны древнее вод средней, а последние древнее вод верхней зоны. Естественно, у нас нет основания считать гидрокарбонатные воды материнскими по отношению к сульфатным, так же как сульфатные по отношению к хлоридным. Впечатление же об отмеченных выше превращениях типов вод создается в результате неправильного чтения гидрохимического разреза. Его надо расшифровывать не сверху вниз, а снизу вверх, как принято в геологии. Тогда получится, что зона хлоридных вод сменяется кверху сульфатной зоной и далее гидрокарбонатной. Между этими зонами может существовать связь, тем не менее генетическая сущность формирования химического состава вод каждой зоны должна устанавливаться не с единых позиций метаморфизации, а с учетом целого ряда обстоятельств и в особенности факторов времени и пространства.

Глава VIII

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К биологическим факторам относится деятельность растений и микроорганизмов. Они обусловливают, с одной стороны, биогенную метаморфизацию подземных вод, а с другой стороны, обогащают в некоторых случаях воды микрокомпонентами.

1. ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГРУНТОВЫХ ВОД

Влияние растительности на химический состав грунтовых вод до настоящего времени слабо изучено.

Еще 2000 лет назад древнеримские ученые Марк Витрувий Поллион и позднее Плиний заинтересовались взаимосвязью растений с подземными водами для выявления участков неглубокого залегания подземных вод. Поллион в своем знаменитом трактате «Об архитектуре», в главе восьмой, называет такие влаголюбивые растения, как камыш, ива, ольха, прутняк, тростник, плющ. Большое значение растительности как вспомогательному водоуказывающему признаку придавало население стран Ближнего Востока и Азии, где отыскание водоисточников по характеру растительности представляло особое ремесло.

Стремление использовать растительный покров как показатель глубины и степени минерализации грунтовых вод нашло свое отражение во многих современных работах. Большой интерес в этом отношении представляют статьи В. А. Приклонского (1932, 1935, 1948). В них автор обращает внимание на тесную связь жизнедеятельности растений с наличием влаги, что особенно ярко проявляется в засушливых районах, где почти единственным источником влаги для растений являются неглубоко залегающие подземные воды. Растения в процессе своего роста потребляют огромное количество воды, испаряющейся потом в атмосферу. Вместе с водой всасывается и часть растворенных

в ней солей, что может вызвать в определенных условиях некоторые изменения в химическом составе грунтовой воды. Однако соли извлекаются растениями не только указанным путем; корневая система растений способна поглощать соли и независимо от впитывания влаги.

Среди растений, наиболее тесно связанных с высоким уровнем стояния грунтовых вод, В. А. Приклонский отмечает обширную группу, впервые выделенную в растительности засушливых степей Дальнего Запада США О. Мейнцером и названную фреатофитами. К этой группе растений относятся некоторые виды осок, камыша, рогоза, тростников, а также целый ряд древесной и кустарниковой растительности — ива, тополь, береза, дуб, сосна, крыжовник, терновник, черный саксаул, тамарикс и многие другие. Представителями фреатофитов являются и многие виды культурных злаковых растений. Все виды фреатофитов обладают хорошо развитой корневой системой, проникающей иногда на глубину до 20—30 м.

О возможности использования растительности в засушливых и пустынных районах для выявления грунтовых вод и примерной глубины их залегания, а в некоторых случаях и качества воды пишет У. М. Ахмедсафин (1947, 1949). Из немногих работ, содержащих интересные сведения об использовании растительного покрова как показателя глубины залегания и минерализаций подземных вод, назовем исследования И. П. Герасимова и Е. Н. Ивановой (1934) в окрестностях соляных озер Кулунды и Прииртышья. Эти исследования показали, что под разными сообществами солонцово-солончакового комплекса грунтовые воды залегают на различной глубине и обладают неодинаковым химическим составом и минерализацией.

Как известно, растения чутко реагируют на избыток или недостаток в почвах, горных породах и подземных водах тех или иных химических элементов. В результате этого появляются характерные особенности растительного покрова на почвах и горных породах, содержащих воды различного химического состава. Эти свойства растений и стали использовать как поисковый признак. На основании изучения зависимости между химическим составом горных пород, почв, подземных и поверхностных вод, с одной стороны, внешним обликом, видами, распространением и химическим элементарным составом золы растений — с другой, разработан геоботанический метод поисков подземных вод и месторождений полезных ископаемых (С. М. Ткалич, 1959; М. А. Глазовская с соавторами, 1961; Д. П. Малюга, 1963).

В. А. Приклонский (1948) впервые указал на возможность использования гидроиндикационных свойств растений при гидрогеологической съемке. Применению геоботанического метода в гидрогеологии посвящены работы Е. А. Востоковой (1956),

С. В. Викторова (1955), И. Н. Бейдеман (1949), А. В. Шавыриной (1961) и других. В 1962 г. вышел справочник с описанием растений — индикаторов глубины залегания подземных вод и степени их минерализации (Е. А. Востокова, А. В. Шавырина, С. Г. Ларичева). Однако вопросу влияния растительности на химический состав подземных вод исследователи не уделяли внимания. В одной из статей В. А. Приклонского мы встречаем следующее высказывание по этому поводу: «Транспирационная деятельность, помимо увеличения общей минерализации грунтовых вод, обусловливает ряд специфических процессов: а) вследствие избирательного поглощения растениями определенных элементов (в первую очередь калия) она приводит к изменению состава солей в растворе и б) поглощенные растениями элементы переносит в поверхностные слои почвы или удаляет их за пределы данной области вместе с уборкой урожая культурных растений» (1948, стр. 103).

Элементарный химический состав золы растений очень сложен. Практически почти все элементы, наиболее распространенные в земной коре, обнаружены в том или ином растении. В состав всех растений входят O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Cl, P, S, Mn и азот. Химический элементарный состав золы растений зависит главным образом от их избирательной способности и химического состава почв, горных пород и подземных вод. Избирательная способность растений состоит в том, что отдельные разновидности их способны поглощать из раствора и накапливать в своих тканях большое количество каких-нибудь определенных химических элементов.

К настоящему времени накоплено значительное число наблюдений над поглощением ионов отдельными видами растений. Соленакопляющие галофиты, относящиеся к группе фреатофитов, жизнедеятельность которых непосредственно связана с наличием грунтовых вод, обладают хорошо выраженными свойствами поглощения таких ионов, как $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl', SO_4''. В частности, саксаул солончаковый, солерос, сведа, сарсазан анабазис, кермек, солончаковые виды тамариска поглощают из воды и накапливают большое количество хлоридов и сульфатов. Туранга, корневая система которой настолько хорошо развита, что достигает грунтовой воды, даже если та находится глубже 10 м, содержит до 0,7% Cl' (в процентах на сухое вещество). Количество натрия в золе многих растений фреатофитов составляет 20—30% от всех зольных веществ. На стволах растущей туранги и многих других пустынных растений можно наблюдать наплывы соли, а также солевые выцветы на листьях, которые состоят преимущественно из ионов $Na^{\cdot}$, Cl', SO_4'', меньше $Ca^{\cdot\cdot}$. Для нормального развития фреатофитов необходимы натрий, магний, кремний, фосфор, хлор, кальций, калий, железо и некоторые другие элементы.

Избирательная способность по отношению к ионам лучше выражена у галофитов. Если, например, кермек и полынь произрастают вместе на одной и той же почве, то первый из них поглощает преимущественно сульфаты, второй — хлориды. Петросимония накопляет сульфаты в заметно большем количестве, чем хлориды, даже в том случае, если она растет на хлоридном солончаке. Тамариск изящный характеризуется почти одинаковым содержанием хлоридных и сульфатных ионов при произрастании его на резко выраженном сульфатно-хлоридном солончаке, тогда как тамариск карелини в аналогичных условиях содержит гораздо больше ионов хлора. Растения ландшафтов, приуроченных к ультраосновным породам, обогащают почву такими элементами, как никель и хром, которыми относительно богаты подобные породы. И воды, циркулирующие в ультраосновных массивах, имеют повышенные концентрации названных элементов.

Большое количество кремния содержит зола хвощей, кальция — зола древесины бука, калия — зола крапивы и т. д. Известны также железные, марганцевые, алюминиевые, медные и другие растения, в золе которых содержится много соответствующих металлов.

Связь растительного покрова с грунтовыми водами осуществляется также через посредство почв, из которых растениями адсорбируются ионы натрия, магния, кальция и особенно калия. Е. И. Ратнер механизм этой адсорбции представляет так: «Активное поглощение растениями минеральных веществ, в частности катионов, из внешней среды реализуется в первоначальной стадии через адсорбционное связывание этих веществ на поглощающей поверхности корня. Удаление катионов с поглощающей поверхности корня осуществляется в значительной мере за счет замены их водородом, источником которого являются углекислота и органические кислоты, образующиеся в клетках растений. За счет этого водорода, постоянно подтекающего к поглощающей поверхности клеток корня, осуществляется и постоянно возобновляется первоначальный этап поглощения, имеющий черты обменной адсорбции» (1948, стр. 625).

Перекачивая ионы из воды и накапливая их в своем организме, растения, по-видимому, в какой-то степени изменяют состав подземных вод. Однако по мере отмирания и гумификации растения отдают в почву все те минеральные вещества, которые были взяты из грунтовой воды. Надо полагать, что часть ионов, образуя нерастворимые соединения, удерживается почвой, другая, очевидно, возвращается обратно в водоносный горизонт. Изучение зольного состава растений с точки зрения влияния их на почвообразование показало, что основная масса солей в растениях находится в воднорастворимой форме. Такие элементы, как магний, калий, натрий, хлор и соединения серы,

присутствуют в виде растворимых в воде солей, обусловливая этим их высокую подвижность. Следовательно, после отмирания растений рыхло связанные водорастворимые зольные вещества быстро вступают снова в биологический и геологический круговорот. В процессе вегетации часть солей непосредственно выщелачивается из корней растений дождями и росой (Б. М. Голуш, 1954).

В связи с этим возникает вопрос, могут ли растения оказывать заметное влияние на солевой баланс питающих их грунтовых вод. Эмпирическими данными по этому вопросу мы не располагаем. Можно предположить, что в период вегетации подобное влияние скажется на водах маломощных горизонтов с замедленным водообменом. Оно будет выражаться в уменьшении концентрации некоторых макро- и микроэлементов, в изменении величины pH грунтовой воды и метаморфизации ее химического состава. После окончания вегетации, очевидно, последует восстановление первоначального химического состава грунтовой воды. Таким образом, наблюдаемые летние изменения химизма грунтовых вод в некоторых случаях можно отнести за счет транспирационной деятельности растений, хотя решение этого вопроса обычно осложняется неустойчивым водно-солевым режимом грунтовых вод.

Роль транспирации в водно-солевом режиме грунтовых вод приобретает особое значение в аридных климатических условиях. При неглубоком залегании грунтовых вод транспирационное испарение является одним из основных факторов их разгрузки. В засушливых районах растения испаряют большое количество грунтовых вод, которое в течение вегетационного периода может в два раза превышать количество воды, испаряющееся за то же время непосредственно через почву. Летнее испарение растениями влаги в вегетационный период может понижать уровень грунтовых вод со скоростью 2—2,5 см в сутки (В. А. Приклонский, 1948).

В. Н. Островский (1962), изучавший испарение грунтовых вод фреатофитами и трихогидрофитами в Джезказган-Улутауском районе, в течение вегетационного периода наблюдал ритмические суточные колебания уровня грунтовых вод с амплитудой до 3 см.

По данным А. Г. Гаеля (1950), летнее опускание уровня грунтовых вод в песчаных пустынях Приаралья от корневой десукции (отсасывания) в сухие годы доходит до 73 см, а в дождливые не превосходит 50 см по сравнению с максимальным весенним уровнем. Опусканию уровня сопутствует повышение концентрации ионов в грунтовых водах. Например, под белополынником сухой остаток в грунтовых водах увеличивается в 5—7 раз, достигая 1,5 г/л. Вследствие сильного испарения грунтовых вод песчаных массивов Малые Барсуки, богатых злаково-

солодковой растительностью, происходит осаждение карбонатов кальция и магния и накопление в почве лугового мергеля. Наличие в грунтовых водах Приаралья соединений азота (NO_2, NH_4) и иногда сероводорода объясняется гниением корней растений.

Корни растений не только используют почву, но и активно влияют на нее, в частности, изменяют ее pH. Выделяя углекислоту, корни растений понижают pH почвы и способствуют переходу в раствор многих минеральных веществ. Концентрация ионов HCO_3' в почвенных растворах и грунтовых водах зависит от содержания CO_2 в почвах. В карстовых водах бассейна р. Янцзы, где развита пышная субтропическая растительность, концентрация гидрокарбонатных ионов достигает 300—400 и даже 500 мг/л (А. А. Коноплянцев, 1960).

Выводы. 1. В аридных климатических условиях растительность является важным фактором формирования химического состава грунтовых вод. Транспортируя огромные количества влаги, растения понижают уровень и увеличивают минерализацию грунтовых вод, с которой связано изменение их химического состава. Ввиду избирательного поглощения ионов растениями в результате указанного процесса может измениться pH и химический тип грунтовых вод.

2. В гумидном климате в период вегетации растения могут вызывать аналогичные, но менее выраженные изменения в составе грунтовых вод маломощных горизонтов с замедленным водообменом.

2. ВЛИЯНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Микроорганизмы играют важную роль в процессах метаморфизации химического состава подземных вод. На особое значение микроорганизмов в истории природных вод указывали В. И. Вернадский (1931—1933), Б. В. Полынов (1953) и О. А. Алекин (1953).

М. С. Гуревич (1958) предложил помимо чисто химического (абиогенного) метаморфизма различать биогенный метаморфизм подземных вод, обусловливающий преобразование солевого и газового состава воды в результате жизнедеятельности микроорганизмов. В книге С. И. Кузнецова, М. В. Иванова, Н. Н. Ляликовой (1962) имеется специальный раздел о роли микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод. В предыдущих главах нами неоднократно подчеркивалась роль рассматриваемого фактора. В частности, происхождение гидрокарбонатных ионов в водах изверженных пород объяснялось биохимическими процессами.

Одним из основных стимуляторов развития бактерий является наличие того или иного количества усвояемого

растворенного в воде органического вещества. Последнее может поступать в глубинные водоносные горизонты с поверхности, вместе с инфильтрующимися на глубину подземными водами, или из выщелачивающихся органических веществ, заключенных в водовмещающих осадочных породах. Третьим источником может быть нефть, с которой соприкасается вода.

Исследованиями последних лет показано, что микроорганизмы способны развиваться как в неглубоких грунтовых водах, так и в водах, циркулирующих на глубине более 1 км. В пределах Апшеронского полуострова бактерии в подземных водах были прослежены на глубину 1700 м. В подземных водах Второго Баку бактериальная жизнь была установлена в пробах, отобранных с глубины 1700 м. Микрофлора в глубинных артезианских водах Западно-Сибирской низменности была прослежена до глубины 2800—3000 м (М. С. Гуревич, 1958). В общем же распространение бактерий обнаружено до глубины 4000 м (С. И. Кузнецов с соавторами, 1962).

Высокое давление не может отрицательно сказаться на существовании бактерий, так они переносят давление до 3000—4000 атм. (Zobell, 1950). Микробы могут существовать в довольно широком температурном диапазоне — от нескольких градусов ниже нуля до 85—90° С выше нуля. Пределом, при котором может протекать, хотя в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, следует считать температуру 75—80° С (С. И. Кузнецов с соавторами, 1962).

Диапазон минерализации вод, при котором обитают бактерии, также велик; существуют галофильные бактерии. Фактические данные показывают, что в подземных водах бактерии могут развиваться при высоких концентрациях хлористого натрия, например, сульфатвосстанавливающие при 18% (Апшерон) и до 20% NaCl (Второе Баку). Несмотря на то, что существует ряд микроорганизмов, способных развиваться при концентрации солей, достигающих 300 г/л, развитие этих же организмов при более низких концентрациях солей (50—60 г/л) идет более энергично. Следовательно, высокая минерализация и слишком высокая температура угнетающе действуют на деятельность бактерий.

Развитию бактерий на глубине могут препятствовать также следующие причины (М. С. Гуревич, 1958): а) снижение величины pH, происходящее в результате смещения карбонатного равновесия при интенсивном накоплении углекислоты в процессе биохимического восстановления сульфатов; б) токсирующее влияние, оказываемое на бактерии специфическими компонентами, например высокими концентрациями брома, йода и бора в отсутствии водообмена. Кроме того, катионы оказывают задерживающее действие на развитие микроорганизмов, причем катионы тяжелых металлов сильнее, чем катионы щелочнозе-

мельных металлов, а последние сильнее, чем катионы щелочных металлов (С. И. Кузнецов с соавторами).

А. Н. Козин (1958, 1960) пришел к заключению, что десульфатизирующие бактерии живут и развиваются только при некотором минимуме сульфатов, ниже которого их деятельность прекращается. Он установил взаимозависимость содержания ионов сульфата и кальция в пластовых водах Поволжья. Оказалось, что при содержании кальция в пределах 750 и 760 мг-экв/кг и выше сульфатные ионы исчезают из пластовых вод или количество их становится очень мало. По мнению А. Н. Козина, влияние повышенной концентрации кальция проявляется не только в том, что приводит к уменьшению сульфатных ионов, но и в непосредственном угнетающем действии на деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий.

В большинстве случаев подземные глубинные воды могут являться благоприятной средой для микроорганизмов. Е. Н. Дутова (1964) путем сопоставления данных о распространении микроорганизмов в подземных водах некоторых нефтеносных артезианских бассейнов Советского Союза и на основании произведенных ею исследований пришла к заключению, что распределение микроорганизмов в подземных водах артезианских бассейнов зависит от гидрогеологических и гидрохимических условий. Наиболее существенное влияние на микробиальную заселенность и характер биоценоза микроорганизмов, обитающих в воде, оказывают интенсивность подземного водообмена, степень минерализации и pH воды.

В вертикальном разрезе Волго-Камского артезианского бассейна по мере увеличения глубины залегания и степени закрытости водоносных горизонтов наблюдается закономерное уменьшение бактериальной населенности подземных вод и активности биохимических процессов, что связано со значительным изменением состава подземных вод, увеличением их минерализации, уменьшением содержания сульфатов и другими факторами. Иная картина распределения микроорганизмов наблюдается в артезианских бассейнах, для которых типично понижение минерализации с глубиной, например в системе малых артезианских бассейнов Апшеронского полуострова. В этом случае бактериальная жизнь не затухает, а, наоборот, активнее проявляется в более глубоких частях разреза.

В Бухаро-Каршинском и Сурхан-Дарьинском артезианских бассейнах по мере увеличения глубины залегания водоносных горизонтов и увеличения общей минерализации воды происходит уменьшение количества микроорганизмов и ослабление активности микробиальных процессов. В Западно-Туркменском артезианском бассейне, характеризующемся инверсионным типом гидрохимического разреза, подземные воды нижележащих горизонтов с повышенным содержанием гидрокарбонатного иона

имеют более богатый и разнообразный бактериальный состав, чем гипсометрически выше залегающие высокоминерализованные подземные воды хлоридного кальциево-натриевого состава.

Согласно В. Л. Мехтиевой (1962), распределение микрофлоры в палеозойских водах Куйбышевского Поволжья находится во взаимосвязи с химическим составом вод. Воды хлоркальциевого типа (по В. А. Сулину), высокоминерализованные (около 800 мг-экв/100 г.), бессульфатные или с очень низким содержанием сульфатов, обедненные фосфором, с высоким содержанием брома, с коэффициентом $\frac{Cl-Na}{Mg}>3$, мало благоприятным для развития бактериальной жизни. В водах с несколько пониженной минерализацией с коэффициентом $\frac{Cl-Na}{Mg}<3$, обогащенных сульфатами, сероводородом и углекислотой, чаще всего выявлялось развитие микроорганизмов.

Под воздействием микроорганизмов изменяется состав природных вод и главным образом содержащихся в них соединений углерода и серы. Воды, обильно населенные микрофлорой, содержат в своем составе, как правило, значительно больше углекислоты и гидрокарбонатов, чем воды, в которых микроорганизмы не обнаружены или слабо населенные микрофлорой. Эта закономерность указывает на процесс биохимической генерации гидрокарбонатов в результате минерализации органического вещества под влиянием микроорганизмов.

Содержание в воде сероводорода и сульфатов связано с присутствием и биохимической активностью сульфатвосстанавливающих и тионовых бактерий. Наиболее благоприятные условия для деятельности этих бактерий создаются в анаэробной среде, при наличии сульфатов и органического вещества.

Схематически восстановление сульфатов изображают следующим образом:

$$C_6H_{12}O_6 + 3Na_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2S + 3H_2O + \\ + Q \text{ кал.}$$

В результате десульфатизации вода обогащается H_2S и CO_2; в ней понижается содержание SO_4'' и появляется сода, при этом тип II превращается в тип I. Если десульфатизации подвергаются сульфатные кальциевые воды, то сода, по-видимому, не образуется.

Экспериментальные исследования Н. В. Тагеевой (1955) показали, что в ходе восстановления сульфатов накапливаются гидрокарбонаты, происходит выпадение ионов кальция и магния и изменяется тип воды.

В подземных водах, содержащих десульфатизирующие бактерии, обычно в составе газа присутствует сероводород. Однако

H_2S может не сохраниться в свободном виде. В песчано-глинистых отложениях, которые всегда богаты солями и окислами железа, сероводород связывается, образуя пирит и другие сульфиды. Поэтому в песчано-глинистых породах подземные воды, даже весьма богатые сульфатвосстанавливающей микрофлорой, могут быть бессероводородными. Гораздо лучше H_2S сохраняется в подземных водах карбонатных пород, так как породы эти беднее соединениями железа по сравнению с песчано-глинистыми толщами.

Наиболее типичные щелочные воды образуются в нефтяных месторождениях, где вследствие избытка органического вещества восстановление сульфатов протекает наиболее энергично. Как известно, пластовые воды, непосредственно контактирующие с нефтью, содержат более обильную и разнообразную микрофлору, чем воды из тех же горизонтов, находящихся на удалении от водо-нефтяного контакта.

Биогенные преобразования состава воды в результате восстановления сульфатов протекают в иловых водах. Согласно О. В. Шишкиной (1964), определяющим фактором изменения химического состава вод, пропитывающих океанические осадки, является количество и качество содержащегося в них органического вещества. В океанических, бедных органическим веществом глинистых илах содержатся иловые воды с повышенным щелочным резервом, небольшим понижением концентрации сульфатов, кальция и магния и повышенным содержанием натрия и калия. Среди всех осадков океана особое место занимают осадки глубоководных впадин и котловин, содержащих в большинстве случаев повышенное количество органического вещества. В подобных условиях развиваются восстановительные процессы и иловые воды метаморфизуются в «хлоридно-щелочные». Однако этот процесс, по данным О. В. Шишкиной, выражен в осадках только некоторых впадин. В ряде впадин Тихого и Атлантического океанов в пределах исследованной 3—4-метровой толщи осадков он совсем отсутствует.

В результате бактериального восстановления сульфатов, как известно, морская хлоридная натриевая вода типа IIIа метаморфизуется в хлоридно-натриевую воду типа I, похожую на воду некоторых месторождений нефти.

В водах нефтяных и газовых месторождений Грозненско-Дагестанской нефтеносной области наблюдается прямая зависимость между количественным содержанием органического вещества и интенсивностью развития десульфатизирующих бактерий (М. Е. Альтовский с соавторами, 1958). Вообще же в зависимости от соотношения количества сульфатных ионов к количеству растворенного вещества биохимические процессы могут завершиться либо почти полным восстановлением сульфатов при избытке органического вещества, либо полным окислением

органического вещества в случае преобладания ресурсов сульфатных ионов.

Г. Н. Зайцев, Н. С. Погорельский, А. А. Смирнов, В. М. Фомин, С. А. Шагоянц (1961), касаясь генезиса Кавказских минеральных вод, высказали концепцию о происхождении соляно-щелочных вод типа Ессентуки № 17 $\left(M_{12,3}\frac{HCO_3\,60\;Cl\,40}{(Na+K)\,90\;(Ca+Mg)\,10}\right)$ из вод типа нарзанов $\left(M_{2,5}\frac{HCO_3\,59\;SO_4\,29\;Cl\,12}{Ca\,60\;Mg\,23\;Na\,16}\right)$ путем их метаморфизации. Из приведенных формул химического состава видно, что Ессентуки № 17 отличаются от нарзанов отсутствием сульфатов, значительно меньшим содержанием ионов кальция и магния и резко повышенной концентрацией гидрокарбонатных ионов. Эти различия навели авторов на мысль, что главным фактором метаморфизации в данном случае является десульфатизация. В верхнемеловых и третичных отложениях на многих участках имеются мелкие скопления углеводородных газов (в частности, метана). Авторы полагают, что именно в этих породах происходит десульфатизация нарзанов в результате взаимодействия сульфатов кальция, магния и натрия с углеводородными газами (по-видимому, при участии десульфатизирующих бактерий).

Эти процессы авторами изображаются в виде следующих схем:

$$^3/_4 n CaSO_4 + C_nH_{2n+2} \rightarrow {}^3/_4 n CaS + nCO_2 + nH_2O,$$

$$CaS + CO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{\underline{CaCO_3}} + H_2S.$$

Аналогично протекает процесс и в случае взаимодействия с углеводородами сернокислого натрия:

$$Na_2SO_4 + C_nH_{2n+2} = NaHS + NaHCO_3 + H_2O.$$

Гидросульфид натрия обычно распадается; при этом натрий идет на образование гидрокарбоната натрия, а за счет гидросульфида образуется сероводород. Последний, являясь весьма активным восстановителем, обычно реагирует с тяжелыми металлами, находящимися в растворе.

Кроме процессов десульфатизации, приводящей к восстановлению ионов SO_4'' с образованием сероводорода, углекислоты и воды, в природных водах может происходить обратный процесс — сульфофикация. Этот процесс заключается в окислении сероводорода до серы и серной кислоты и в появлении биогенных сульфатов в составе воды. Окисление серы и сероводорода до сульфатов в подземных водах способны осуществлять серобактерии, а также тионовые бактерии.

Примером высокой сульфатности вод в присводовой части нефтеносной структуры и низкой — в ее законтурной части, как пишет М. С. Гуревич (1961), является Сураханская структура.

Он указывает, что причину высокой сульфатности можно видеть или в подтоке глубинных вод по дизъюнктивным нарушениям в купольной части, или в том, что сероводород диффундирует из нижней части структуры и окисляется до сульфатов тионовыми бактериями. Вторая причина, по автору, является наиболее вероятной. Последовательность изменения степени сульфатности воды хорошо прослеживается вкрест простирания Сураханской структуры.

Имеющиеся в настоящее время микробиологические данные доказывают, что окисление сульфидов в зоне окисления руд и в углях может протекать не только неорганическим, но и биогенным путем. В книге С. И. Кузнецова с соавторами (1962) по результатам зарубежных исследователей приводится следующая схема окисления пиритов в угольных шахтах. Первая стадия окисления пирита до сернокислого закисного железа идет химически: $FeS_2+3^1/_2O_2+H_2O\rightarrow FeSO_4+H_2SO_4$.

Далее окисление сернокислого закисного железа до окисного идет при участии бактерий, поскольку в химически кислой среде сернокислое закисное железо практически кислородом воздуха не окисляется: $2FeSO_4+{}^1/_2O_2+H_2SO_4\rightarrow Fe_2(SO_4)_3+H_2O$. Образовавшееся окисное сернокислое железо вновь химически реагирует с пиритом, образуя закисное сернокислое железо и молекулярную серу: $2FeS_2+2Fe_2(SO_4)_3\rightarrow 6FeSO_4+4S$. Молекулярная сера может окислиться до серной кислоты при участии бактерий и весь цикл биологических и химических реакций вновь повторится.

Аналогично идет окисление халькопирита в гидротермальных сульфидных месторождениях меди. Процесс окисления пирита и халькопирита, по данным ряда исследователей, под действием бактерий идет во много раз быстрее, чем чисто химическое окисление, и тотчас же прекращается после стерилизации руды или угля (С. И. Кузнецов с соавторами, 1962).

Мы кратко рассмотрели биогенную метаморфизацию вод в результате десульфатизации и сульфофикации. В подземных и нефтяных пластах установлены и другие группы бактерий. К числу их принадлежат аммонификаторы, нитрификаторы и денитрификаторы. Деятельность этих бактерий в подземных водах сказывается на условиях миграции азота. Аммонификаторы — бактерии, продуцирующие аммиак за счет разложения органических веществ, содержащих в своем составе белок. Предполагают, что другим путем образования аммиака является его генерация в глубоких зонах литосферы в условиях высокого давления за счет чисто химического соединения молекул азота и водорода (М. С. Гуревич, 1962).

Нитрификаторы окисляют аммиак до нитритов и нитратов. Реакция идет по схеме: $NH_4+2O_2\rightarrow NO_2'+2H_2O$; $2NO_2'+O_2\rightarrow$ $\rightarrow 2NO_3'$. Окисление аммиака нитрификаторами происходит в

основном в верхней гидродинамической зоне наиболее интенсивного водообмена при наличии молекулярного кислорода. В зонах затрудненного водообмена и застойного режима процессы нитрификации резко сокращаются и денитрификаторы разлагают нитриты и нитраты с выделением свободного азота по следующей схеме: $2HNO_3 \rightarrow 2HNO_2 \rightarrow 2HNO \rightarrow N_2$.

По данным М. Я. Дудовой (1963), наибольшим содержанием органического азота отличаются: воды нефтяных месторождений, особенно высокоминерализованные (со средним содержанием органического азота 1,4 мг/л); воды газовых месторождений (со средним содержанием органического азота 1,0 мг/л); высокоминерализованные воды зон разгрузки (со средним содержанием органического азота 1,2 мг/л).

М. Е. Альтовский, З. И. Кузнецова, В. М. Швец (1958) обнаружили водородообразующие бактерии в подземных водах Грозненского района. Как известно, кроме микробиологических процессов, источником свободного водорода может быть разложение молекул под действием α-излучения.

А. С. Зингер (1960) сообщил интересный факт обнаружения значительных количеств водорода (15—43%) в составе газа пластовых вод палеозойских отложений газонефтяных месторождений Нижнего Поволжья. Автор пришел к выводу, что такие высокие концентрации водорода могут образоваться только в строго специфических условиях. Характерной особенностью пластовых вод, с которыми связаны водородсодержащие газы, является исключительно высокая в их составе концентрация железа (несколько сот миллиграммов в литре) и относительно пониженное значение величины pH. А. С. Зингер считает маловероятным радиохимическое происхождение описанных им водородных газов, так как радиоактивность вод и пород, содержащих эти газы, имеет в основном фоновые значения. С другой стороны, нельзя объяснить их генезис современными бактериальными процессами, поскольку микробиологические исследования автора показали почти полное отсутствие в водах водородоредуцирующих бактерий. Автор полагает, что обнаруженные им оригинальные газы генетически связаны с нефтяными и газовыми месторождениями.

М. С. Гуревич (1961) «подземные воды, обладающие общностью содержания одного или нескольких химических компонентов, вызывающих биологическую реакцию обитающих в них микроорганизмов» (стр. 97), предложил выделять в биогеохимические зоны, или провинции. В качестве примера он приводит биогеохимическую зону вод нефтяных месторождений, отличительной особенностью которой является практическая бессульфатность и наличие бактерий, осуществляющих восстановление сульфатов. Биогеохимическая зона шахтных вод характеризуется повышенным содержанием сульфатов и наличием

бактерий, способных окислять сульфидную серу. Соответственно имеют место биогеохимические зоны иловых вод, подземных вод зоны окисления рудных месторождений и т. д.

Намечается зональность в распространении микроорганизмов на территории СССР как по площади, по мере передвижения с севера на юг, так и по вертикальному разрезу, по мере углубления в недра Земли, в связи с изменением геотермического режима недр. В разрезе земной коры прослеживаются три микробиологические зоны, отличающиеся друг от друга по характеру, численности микробов и по специфике их биохимической деятельности. Наиболее богато населена бактериями верхняя почвенная зона глубиной от 0,5 до 1,5 м. Ниже почвенной зоны залегает зона выветривания, характеризующаяся той или иной степенью аэрации слагающих ее пород. Бактериальное население этой зоны довольно многочисленно; наряду с аэробными формами здесь присутствуют и анаэробные бактерии. Мощность этой зоны измеряется десятками, а иногда и сотнями метров. Самая нижняя глубинная зона отличается сравнительной бедностью бактериального населения. Здесь распространены преимущественно анаэробные формы.

По данным Л. Е. Крамаренко (1956), подземные воды открытых структур содержат богатую и разнообразную микрофауну. В водах полураскрытых структур развиваются преимущественно анаэробные формы (например, десульфатизирующие бактерии). Подземные воды закрытых структур большей частью отличаются бедностью микробным населением.

В заключение отметим, что в истории формирования любой природной воды биологические факторы играют ту или иную роль. Эта роль определяется количеством и качеством органического вещества в водах и водоносных породах, составом самих вод и пород, термическими и гидродинамическими условиями водоносных горизонтов и поверхностных водоемов. Из изложенного следует, что наиболее интенсивную деятельность бактерии развивают в поверхностных водоемах и в самых верхних водоносных горизонтах. В указанной обстановке, при наличии достаточного количества органического вещества, биогенный фактор приобретает ведущее значение в формировании химического состава воды.

Например, среди камышовых зарослей дельты р. Или встречаются содовые озера, питаемые речной водой. Илийская гидрокорбонатная кальциевая вода типа II ($HCO_3' < Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$), попадая в эти озера, под воздействием бактерий метаморфизуется в воду типа I ($HCO_3' > Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$). Аналогичные преобразования происходят и в грунтовых водах, залегающих под камышами. Поднимаясь по капиллярам на поверхность и испаряясь, эти воды образуют содоносную солончаковую корку (Е. В. Посохов, 1946а). Биогенная десульфатизация интенсивно

протекает в мелководных заливах соляных озер, при этом часть H_2S соединяется с железом (FeS_2), а часть улетучивается в воздух. Сернистое железо придает донным илам черную окраску.

С глубиной значение биологического фактора, как правило, уменьшается ввиду повышения температуры и затрудненности водообмена. Если проследить судьбу захороняющихся в донных осадках морских вод, то можно видеть, что наибольшие преобразования в химическом составе морской воды осуществляются на первых стадиях диагенеза. Характер метаморфизации морской воды зависит от минералогического и механического состава осадка и от содержащегося в нем органического вещества. Диагенез может длиться десятки тысяч лет и охватывать толщу морских осадков до 250 м и выше. С отмиранием бактерий активность геохимических процессов резко падает. При захоронении значительных масс органического вещества процессы метаморфизации (десульфатизация) продолжаются и на больших глубинах. Однако течению их препятствует высокая температура и высокая минерализация вод.

Чаще всего захоронению подвергаются находящиеся в различных стадиях засоления воды и рассолы морских лагун. Этим обстоятельством проще всего можно объяснить происхождение подземных рассолов, не связанных с выщелачиванием соленосных пород. Их высокая минерализация и химический состав сформировались главным образом на поверхности. В недрах земли, особенно в химически активной среде, подземные рассолы подверглись некоторой метаморфизации. Бактериальные процессы в концентрированных рассолах слабо выражены. Поэтому рассолы в большинстве случаев сохраняют свой первоначальный химический облик и, следовательно, по их составу можно судить о составе древних морских бассейнов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге дано описание главнейших естественных факторов формирования химического состава подземных вод. Затронуты также вопросы влияния этих факторов на состав поверхностных вод. Для удобства описания все факторы разделены на группы и характеристика их дана по каждому фактору отдельно, хотя в реальных условиях они не изолированы друг от друга, а взаимосвязаны и взаимодействуют. Формирование любой природной воды происходит под одновременным воздействием целого ряда факторов. Однако в зависимости от характера природной обстановки одни факторы играют ведущую роль, другие — второстепенную, а третьи практически никакого влияния не оказывают на состав воды. Чтобы получить общее представление о том, какие факторы могут занимать доминирующее положение в той или иной конкретной обстановке, обратимся к вертикальным гидрохимическим зонам.

Вертикальная гидрохимическая зональность заключается в закономерной смене по мере углубления в недра Земли более или менее выраженных гидрохимических зон, различающихся между собой по минерализации и химическому составу, а часто и по их гидродинамическому режиму. Самое широкое распространение в артезианских бассейнах Советского Союза и других стран имеет тип зональности, характеризующийся возрастанием минерализации с приближением к кристаллическому фундаменту. Генетическая сущность формирования вертикальных гидрохимических зон до сих пор точно не установлена.

В вертикальной зональности рационально различать три основные зоны: верхнюю, нижнюю и промежуточную (Е. В. Посохов, 1963, 1964). Предпосылкой для такого разделения является наличие двух совершенно различных в генетическом и историческом отношении типов вод: современных инфильтрационных и погребенных морских. К погребенным могут быть отнесены и так называемые древнеинфильтрационные

континентальные воды. В результате смешения указанных типов вод образуется промежуточная зона.

В верхней зоне химический состав вод определяется главным образом материальным субстратом, гидрогеологическими условиями, составом атмосферных и поверхностных вод, питающих водоносные горизонты. Материальный субстрат и гидрогеологическая обстановка обусловливают характер гидрохимических процессов, изменяющих минерализацию и химический состав вод верхней зоны в том или ином направлении. Ведущее значение здесь приобретают факторы физико-географические, геоморфологические, литолого-минералогический состав горных пород, процессы гидрогенного минералообразования, гидродинамический фактор. Из физико-химических факторов главная роль принадлежит процессам растворения, а в глинистых породах — катионному обмену, диффузии, осмосу. Как известно, микроорганизмы (биологический фактор) наибольшую деятельность развивают именно в верхней зоне и в качестве ведущего фактора формирования химического состава вод выступают в водоносных горизонтах, богатых органическим веществом. Влияние другого биологического фактора — растительности — может сказываться на водах самого верхнего горизонта и только в специфических условиях.

Воды нижней зоны нормального гидрохимического разреза чаще всего представляют собой наследие предыдущих геологических периодов. В их формировании принимают участие главным образом воды древних морей, состав которых ввиду иных физико-географических и геологических условий в прошлом, по-видимому, отличался от современных морских вод. В нижней зоне платформенных депрессий обращает внимание широкое распространение однотипных рассолов, заключенных в разнообразных породах. По поводу происхождения глубинных рассолов, принадлежащих преимущественно к типу IIIб, высказано несколько гипотез, в основу которых кладется обычно решающая роль какого-либо одного физико-химического фактора (катионный обмен, осмос, самодиффузия, гравитационная дифференциация ионов) или физического фактора (подземное испарение).

С точки зрения автора этой книги, подобные рассолы могли образоваться в эпохи с аридным климатом и с грандиозными масштабами соленакопления, не имеющими аналогов в современности. Следовательно, одним из ведущих факторов был климат. Другими не менеее важными факторами, определяющими аккумуляцию больших масс рассолов в недрах земли, являлись геологические структуры, тектонические движения, а также геостатическое давление. Гравитационный фактор, несомненно, способствовал средоточию и сохранению тяжелых высокоминерализованных вод в нижних частях геологических структур. Роль вещественного состава среды в данном случае

сводилась к обогащению рассолов некоторыми микрокомпонентами: йодом, бромом, бором и другими. На отдельных участках такое обогащение осуществлялось за счет магматических процессов. Биохимические процессы заключались в деятельности десульфатизирующих и других анаэробных бактерий. В отличие от верхней зоны действие упомянутых факторов происходило в отдаленном геологическом прошлом. Поэтому изучение закономерностей формирования химического состава вод нижней зоны должно проводиться с привлечением палеогидрогеологического фактора и с учетом факторов времени и пространства.

В промежуточной зоне химический состав вод формируется главным образом под влиянием процессов смешения вод нижней и верхней зон и воздействия материального субстрата (породы, органическое вещество и прочее). Эта зона нередко характеризуется исключительным разнообразием гидрохимических типов подземных вод. Ведущее значение здесь имеют факторы геологические (тектонические движения, геостатическое давление, литолого-минералогический состав горных пород, процессы минералообразования, местами магматизм), гидрогеологические и физико-химические. При смешении подземных вод разного состава иногда наблюдается усиление бактериальных процессов.

Подводя итог всему сказанному, можно резюмировать, что, поскольку сложные процессы формирования подземных вод обусловлены разнообразными факторами и причем в зависимости от характера среды эти процессы протекают по-разному, то, естественно, в отношении происхождения химических типов вод вряд ли можно создать единую генетическую схему. Предлагаемые «универсальные» гипотезы оказываются применимыми к отдельным частным случаям или остаются проблематическими.

ЛИТЕРАТУРА

Алекин О. А. К вопросу о происхождении солевого состава вод Аральского моря. Метеорология и гидрология, № 4, 1947, стр. 65—72.

Алекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеоиздат, Л., 1948.

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеоиздат, Л., 1953.

Алекин О. А. и Бражникова Л. В. Новые данные о среднем составе речной воды для территории СССР. ДАН СССР, т. 114, № 5, 1957, стр. 1062—1063.

Алекин О. А. и Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. Изд-во «Наука», М., 1964.

Алексин А. А. Гидрогеология глубинных зон крупных тектонических впадин. Бюлл. Моск. общ-ва испытателей природы, т. 68, отд. геол., т. 38, вып. 2, 1963, стр. 156—157.

Альтовский М. Е. К вопросу о формировании химического состава подземных вод. «Вопросы гидрогеол. и инж. геол.», сб. 13, Госгеолиздат, М., 1950.

Альтовский М. Е. Значение природных условий, физико-химических и биохимических процессов в формировании подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 34—47.

Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швец В. М. Образование нефти и формирование ее залежей. Гостоптехиздат, М., 1958.

Альтовский М. Е. Подземное испарение и формирование химического состава высокоминерализованных подземных вод. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол. Новая серия, № 9, 1964, стр. 176—188.

Ананян А. Л., Капланян П. М. О метаморфизации минеральных вод и о возможности оруденения в пределах Джермукского района. Изв. АН АрмССР, серия геол. и географ. наук, т. II, № 4, 1958, стр. 83—88.

Анисимова Н. П. Химический состав подземных и поверхностных вод и некоторые закономерности его изменения в районе среднего течения Лены. Изд. АН СССР, Якутск, 1959.

Архангельский А. Д. и Залманзон Э. С. Условия образования подземных вод грозненских нефтяных месторождений. Труды Гос. нефт. исслед. ин-та. Сб. работ за 1930—1931 гг.

Арш Я. Е. К вопросу об атмосферном засолении грунтовых вод северного окружения пустынь Советского Союза (на примере Тургайского прогиба). Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 19, 1961, стр. 33—48.

Ахмедсафин У. М. Новые данные о связи растительности с грунтовыми водами. Вестник АН КазССР, № 1—2 (22—23), 1947.

Ахмедсафин У. М. Роль грунтовых вод в полезащитных лесонасаждениях. Вестник АН КазССР, № 4(49), 1949.

Ахмедсафин У. М. Методика составления карт прогнозов и обзор артезианских бассейнов Казахстана. Изд-во АН КазССР, 1961.

Бабинец А. Е. О составе поровых растворов из глинистых пород кайнозоя Причерноморской впадины. Материалы совещ. по исслед. и использов. глин. Львовский гос. ун-т, май—июнь, 1957, стр. 50—74.

Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод (по материалам исследований юго-западных районов русской платформы). «Проблемы гидрогеологии». Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. Госгеолтехиздат, М., 1960, стр. 144—150.

Бабинец А. Е. *Особенности распространения и условия формирования* подземных вод в районах юго-западной части Русской платформы. Автореферат докторской диссертации. Львовский гос. ун-т, Львов, 1961.

Балашов Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXV, 1960.

Балашов Л. С. Роль смешения подземных вод в формировании их химического состава. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXXVI, 1961, стр. 95—109.

Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефтяных месторождений. Труды Ин-та нефти АН СССР, т. IX, 1958, стр. 236—253.

Басков Е. А. Основные этапы истории подземных вод Сибирской платформы. Труды Всесоюзн. н.-и. геол. ин-та, т. 61, 1961, стр. 109—127.

Бедер Б. А. Артезианские воды юго-западного Узбекистана. Среднеазиатский н.-и. ин-т геологии и минерального сырья, Ташкент, 1961.

Бейдеман И. Н. Роль растительного покрова в водносолевом режиме почв. «Почвоведение», № 7, 1949.

Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, М., 1950.

Блок Н. И. Качественный химический анализ. Госхимиздат, М.—Л., 1952.

Богданова Л. Л. О роли химического состава атмосферных осадков в формировании подземных вод горных сооружений Забайкалья. Материалы четверт. совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Владивосток, 1964, стр. 88.

Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н. и Флерова Л. И. Палеогидрогеологические условия формирования подземных вод Московского артезианского бассейна и сопредельных областей. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XLV, 1962, стр. 3—32, с табл.

Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н., Флерова Л. И. Методика составления палеогидрогеологических карт на примере Московского артезианского бассейна. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XLV, 1962а, стр. 23—26.

Богородицкий К. Ф. Некоторые данные о перегретых водах и их распространении на территории СССР. «Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры». Изд-во «Наука», М., 1964.

Бондаренко С. С. О динамике подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна. Изв. высших учебн. завед. СССР, геол. и развед., № 4, 1961, стр. 96—106.

Борисов А. А. Климат СССР. Госучпедиздат, М., 1948.

Боровский В. М. О солеобмене между морем и сушей и многолетней динамике суши. «Почвоведение», № 3, АН СССР, 1961, стр. 1—11.

Бочкарев П. Ф. Общая гидрохимическая характеристика и ионный сток рек бассейна озера Байкал. Труды Иркутского гос. ун-та, вып. 24, 1958.

Бочкарев П. Ф. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутское книжное изд-во, Иркутск, 1959.

Бродский А. А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. Изд-во «Недра», М., 1963.

Бруевич С. В., Шишкина О. В. К палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время. ДАН СССР, т. 127, № 3, 1959.
Буачидзе И. М. К вопросу формирования подземных вод в горноскладчатых областях. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 61—66.
Бугельский Ю. Ю. Некоторые особенности миграции цинка, свинца и меди в грунтовых водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. «Геохимия», № 1, 1957.
Бугельский Ю. Ю. Гипергенная миграция рудных компонентов в различных климатических районах. Сб. «Кора выветривания». Изд. АН СССР, 1962.
Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Медгиз, М., 1953.
Быдин Ф. И. Методика анализа водных ресурсов. Географ. сборник, VI. Вопросы изучения водных ресурсов, изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 5—80.
Валяшко М. Г. К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соляных озер. ДАН СССР, т. XXIII, № 7, 1939.
Валяшко М. Г. Экспериментальные исследования процессов метаморфизации природных соляных вод. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та галургии, вып. 22, 1952.
Валяшко М. Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. ДАН СССР, т. XCIX, № 4, 1954, стр. 581—584.
Валяшко М. Г. Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 127—140.
Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. Труды геохимической конф. «Химия земной коры», посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского, т. I, 1963, стр. 253—276.
Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К. Экспериментальное исследование перемещения растворов разного удельного веса в пористых породах в связи с вертикальной гидрохимической зональностью. «Геохимия», № 3, 1963, стр. 312—327.
Васильев Б. В. Скорость движения и некоторые особенности химического состава вод девона юго-востока Татарии. «Геология нефти и газа», № 12, 1961.
Василевский М. М. Схема основного гидрогеохимического районирования Европейской части СССР. «Советская геология», № 8—9, 1938, стр. 9—18.
Вассоевич Н. Б. Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков. Новости нефтяной техники, серия геолог., вып. 4, 1960.
Вассоевич Н. Б. О нигилистической критике теории органического происхождения нефти. «Геология нефти и газа», № 7, 1964, стр. 43—47.
Вдовыкин Г. П. Окислительно-восстановительный потенциал пластовых вод северо-западного Предкавказья и некоторых поверхностных вод. «Геология нефти и газа», № 5, 1963, стр. 43—48.
Великанов М. А. Гидрология суши. Гидрометеоиздат, Л., 1948.
Вернадский В. И. Пластовые воды биосферы и стратисферы. «Социалистическая реконструкция и наука», вып. 2, М., 1932, стр. 52—70.
Вернадский В. И. История природных вод. ОНТИ, 1933—1936.
Веселовский Н. В. и Кириенко Т. Н. Гидрохимическая карта поверхностных вод засушливого Заволжья. Гидрохим. материалы, т. XXXIV, 1961, стр. 19—31.
Викторов С. В. Использование геоботанического метода при геологических и гидрогеологических исследованиях. Изд-во АН СССР, М., 1955.
Виленский Д. Г. Почвоведение. Учпедгиз, М., 1950.
Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М. Изменение хи-

мического состава карбонатных пород Русской платформы. Изв. АН СССР, серия геолог., № 1, 1952, стр. 33—50.
Виноградов А. П. Химическая эволюция земли. Изд-во АН СССР, М., 1959.
Востокова Е. А. Геоботанические наблюдения при гидрогеологических исследованиях в Темирско-Актюбинском Приуралье. «Советская геология», вып. 56, 1956.
Востокова Е. А., Шавырина А. В., Ларичева С. Г. Справочник по растениям — индикаторам грунтовых вод и почво-грунтов для южных пустынь СССР. Госгеолиздат, М., 1962.
Вотинцев К. К. Химический состав вод атмосферных осадков Прибайкалья. ДАН СССР, н. с., т. ХСУ, № 5, 1954.
Вотинцев К. К., Мещерякова А. И. Роль эолового переноса в формировании донных отложений и химического состава вод Байкала. ДАН СССР, т. 141, № 6, 1961.
Гаель А. Г., Коликов М. С., Малюгин Е. А., Останин Е. С. Песчаные пустыни Северного Приаралья и пути их освоения. Труды ин-та пустынь, т. II, АН КазССР, 1950.
Гармонов И. В. Зональность грунтовых вод Европейской части СССР. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. III, 1948.
Гатальский М. А. Палеогидрогеология и ее значение при изучении нефтяных областей. Геол. сб. I(IV), ВНИГРИ, 1951, стр. 43—46.
Гатальский М. А. О погребенных и застойных водах Русской платформы в связи с поисками нефти и газа. Геолог. сборник II(V), ВНИГРИ, 1953.
Гатальский М. А. Значение динамики в формировании подземных вод Русской платформы. Геолог. сборник, 2, вып. 95, ВНИГРИ, 1956.
Гатальский М. А. Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтеносности. Сб. «Геология и геохимия» (доклады и статьи). № 3(IX), ВНИГРИ, 1960, стр. 33—39.
Гедройц К. К. Избранные сочинения, том I. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв. Сельхозгиз, М., 1955.
Герасимов А. П. Минеральные воды в России. «Комиссия по изучению естественных производительных сил России», вып. 40, Петроград, 1920.
Герасимов И. П., Иванова Е. Н. Процессы континентального соленакопления в почвах, породах, подземных водах и озерах Кулундинской степи (Западная Сибирь). Труды Почвенного ин-та им. Докучаева, т. 9, 1934.
Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1955.
Гиренко А. Х. Некоторые закономерности в химии вод атмосферы. Гидрохим. материалы, т. XXVIII, 1959, стр. 101—114.
Гиренко А. Х. О природе атмосферных водных растворов. Автореферат диссертации. Гидрохимический ин-т, Новочеркасск, 1964.
Гиринский Н. К. К вопросу образования рассолов и их воздействие на воды морского генезиса. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 151—154.
Гиттерман К. Э. Термический анализ морской воды. Труды Солян. лабор. АН СССР, вып. XV, ч. I, 1937, стр. 5—23.
Глазовская М. А., Макунина А. А., Павленко И. А., Божко М. Г., Гаврилова И. П. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. Изд. Московского гос. ун-та, 1961.
Голуш Б. М. О подвижности солей в растениях. «Ботанический журнал», т. 39, № 4, 1954.
Горбов А. Ф. О континентальном соленакоплении в Кулундинской степи. ДАН СССР, т. LXXI, № 5, 1950.

Горбунов Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа. Сельхозгиз, М., 1948.
Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды. Изд. АН СССР, М., 1957.
Горбунова К. А. К вопросу формирования химического состава карстовых вод. Сб. «Химическая география», вып. 1, Пермский гос. ун-т, 1961, стр. 59—63.
Гордеев П. В. О формировании линз пресных и солоноватых вод на Черных землях. Труды Новочеркасского политехн. ин-та. Работы кафедры инж. геол. и гидрогеол., т. 75, 1959, стр. 63—75.
Гордеев Д. И. Основные этапы истории отечественной гидрогеологии. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. VII, М., 1964.
Горский Н. Н. Тайны океана. АН СССР, 1960.
Губкин И. М. Учение о нефти. ОНТИ НКТП СССР. Главная редакция горнотопливной и геологоразведочной литературы, М.—Л., 1937.
Гуляева Л. А. Йод в осадочных породах девона. ДАН СССР, т. LXXX, № 5, 1951, стр. 787—789.
Гуревич В. И. О метаморфизации подземных вод в процессе катагенеза. «Геология и геохимия», № 3, 1960, стр. 259—263.
Гуревич В. И. К дискуссии о происхождении хлоридных кальциевых рассолов (ответ Е. В. Посохову). «Советская геология», № 8, 1963.
Гуревич М. С. К методике гидрогеологического опробования нефтепоисковых и опорных скважин. Материалы ВСЕГЕИ, вып. 18, 1956.
Гуревич М. С. Некоторые факторы биогенного метаморфизма подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 245—255.
Гуревич М. С., Зайцев И. К. и Толстихин Н. И. Региональные гидрохимические закономерности артезианских бассейнов СССР. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 194—210.
Гуревич М. С. Гидротермальный этап формирования состава подземных вод по данным изучения жидких включений в минералах. Труды ВСЕГЕИ, н. с., т. 61, 1961, стр. 143—192.
Гуревич М. С. Роль микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод. Труды Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 9, 1961а, стр. 86—100.
Давыдов И. Я. Графоаналитический метод определения выпадения солей из грунтовых вод в процессе роста их общей минерализации. Изв. АН ТуркмССР, № 4, 1957, стр. 24—30.
Данилов В. П. Строение жидких растворов по рентгенографическим данным. Журнал физ. химии, т. VII, вып. 6, 1936.
Денисов П. В. Химический состав атмосферных осадков северного Тянь-Шаня. ДАН СССР, т. 110, № 115, 1956.
Денисов П. В., Белова О. И., Кадыров В., Дружинин И. Г. Гидрохимическая характеристика рек Иссык-Кульского бассейна. Труды Ин-та водного хозяйства и энергетики АН КиргССР, вып. 3 (4), 1956, стр. 127—133.
Дербенева М. М. Влияние температуры на выщелачивание горных пород. «Геохимия», № 11, 1964.
Дерпгольц В. Ф. К гипотезе формирования природных растворов. ДАН СССР, т. 142, № 6, 1962, стр. 1384—1386.
Дерпгольц В. Ф. Основной планетарный первоисточник природных вод Земли. Изв. АН СССР, серия геолог., № 11, 1962а.
Дерпгольц В. Ф. Гидросфера и хлор. «Литология и полезные ископаемые», № 1, изд. АН СССР, 1963, стр. 43—57.
Дзенс-Литовский А. И. Методы комплексного исследования и разведки озерных соляных месторождений. Госхимиздат, М., 1957.

Дзенс-Литовский А. И. Соляной карст СССР, гидрогеологические закономерности его развития и географические районы распространения. Сб. «Общие вопросы карстоведения». Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 80—104.

Дзенс-Литовский А. И. Подземные воды гипсо-мирабилитовой коры выветривания межгорных впадин Тянь-Шаня. Сб. статей по вопросам гидрогеологии и инж. геологии. Изд. Московского гос. ун-та, 1962, стр. 190—210.

Дзенс-Литовский А. И. Основные типы соляных месторождений СССР. Труды Украинского н.-и. ин-та соляной промышленности, вып. 4(12), 1962а, стр. 5—15.

Дзенс-Литовский А. И. Гидрогеологические условия формирования вод и рассолов галогенных формаций СССР. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та галургии (ВНИИГ), вып. XLVI, 1964, стр. 3—24.

Докучаев В. В. Русский чернозем. 1883.

Долгов С. И. и Каменева З. И. Диффузное передвижение NaCl и Na_2SO_4 в карбонатном суглинке. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та удобрений, агротехники и агропочвоведения, вып. 18, 1937, стр. 119—140.

Долуханова Н. И. К вопросу о возможности использования химического состава подземных вод при геологическом картировании. Сб. «Вопросы геолог. и гидрогеол.». АН АрмССР, 1956, Ереван, стр. 136—146.

Дудова М. Я. Методы определения органического азота и его содержания в подземных водах ряда районов Советского Союза. Автореферат диссертации. ГУГМС, М., 1963.

Дуров С. А., Пхалагова Д. М., Дробашева Т. И., Фролова Р. И. Окисление сульфида серебра как причина удаления иона хлора из воды горных рек Центрального Кавказа. Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, № 11, 1959.

Дуров С. А. Методология геометрической обработки массовых гидрохимических аналитических данных. Труды Новочеркасского политехнич. ин-та, т. 98, 1960, стр. 3—26.

Дуров С. А. Синтез в гидрохимии. Ростовское книжное изд-во, 1961.

Дуров С. А. и Федорова Н. Е. Источники ионно-солевого состава атмосферных осадков. ДАН СССР, т. 103, № 4, 1955.

Дутова Е. Н. Микробиологические процессы в подземных водах нефтегазоносных артезианских бассейнов запада Средней Азии и их геохимическое значение. Автореферат диссертации. Ленинградский гос. ун-т, 1964.

Еременко В. Я. Растворимость карбоната кальция (кальцита) в растворах $MgSO_4$ при P_{CO_2}, равном атмосферному. Гидрохим. материалы, т. XXV, 1955, стр. 209—216.

Жаггар К. Б. и Холодова М. И. Химический состав атмосферных осадков г. Воронежа. Гидрохим. материалы, т. XXXI, 1961.

Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. Изв. АН СССР, серия геол., № 1, 1962, стр. 41—65.

Заводнов С. С. К методике изучения карбонатного равновесия в природных водах. Материалы XVI гидрохим. совещания, Новочеркасск, 1962.

Зайцев И. К. Некоторые закономерности распределения и формирования подземных рассолов на территории СССР. Бюлл. ВСЕГЕИ, № 1, Госгеолтехиздат, 1958.

Зайцев И. К. Основные типы геологических структур на территории СССР. «Сов. геология», № 11, 1959, стр. 3—15.

Зайцев И. К. и Басков Е. А. Подземные рассолы и некоторые полезные ископаемые Сибирской платформы. «Материалы по региональной и поисков. гидрогеологии», ВСЕГЕИ, н. с., вып. 46, Л., 1961.

Зайцев И. К. Некоторые вопросы терминологии и классификации подзем-

ных вод. «Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии», ВСЕГЕИ, н. с., вып. 46, Л., 1961.

Зайцев Г. Н., Погорельский Н. С., Смирнов А. А., Фомин В. М., Шагоянц С. А. Новые представления об углекислых подземных водах района Кавказских минеральных вод. «Советская геология», № 1, 1961, стр. 89—97.

Затенацкая Н. П. О связи химического состава подземных вод с составом поровых вод глинистых водоупорных пород. ДАН СССР, т. 138, № 4, 1961, стр. 924—927.

Затенацкая Н. П. Поровые воды глинистых пород. Изд. АН СССР, М., 1963.

Захарова Н. Н. и Посохов Е. В. О влиянии растительности на химический состав грунтовых вод. Труды Новочеркасского политехн. ин-та. Работы кафедры гидрогеол. и инж. геол., т. 156, Новочеркасск, 1964, стр. 87—95.

Зверев В. П. Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа как один из факторов формирования состава грунтовых вод. Сб. «Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР». Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 110—118.

Зенин А. А. Неоднородность состава волжской воды и процессы смешения ее водных масс. Гидрохим. материалы, т. XXX, 1961, стр. 18—43.

Зингер А. С. Молекулярный водород в составе газа, растворенного в водах газо-нефтяных месторождений Нижнего Поволжья. «Геохимия», № 10, 1962, стр. 890—898.

Зонн С. В. Некоторые закономерности формирования грунтовых вод в орошаемых районах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. I, 1948, стр. 112—121.

Иванов В. В. О происхождении и классификации современных гидротерм. «Геохимия», № 5, 1960, стр. 443—450.

Иванов В. В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961, стр. 53—67.

Иванов В. В. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма. Сб. «Химия земной коры», т. II. Труды Геохим. конференции, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского. Изд. АН СССР, 1964, стр. 240—259.

Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод. ДАН СССР, новая серия, т. 45, № 3, 1944.

Игнатович Н. К. Гидрогеологические структуры — основы гидрогеологического районирования территории СССР. «Советская геология», № 19, 1947.

Игнатович Н. К. Гидрогеология Русской платформы. Госгеолиздат, М.—Л., 1948.

Игнатович Н. К. Зональность формирования и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктур. Вопросы гидрогеологии и инж. геологии, сб. 13, М., 1950, стр. 6—22.

Ильин В. С. Грунтовые воды. Большая Советская энциклопедия, т. XIX, 1923.

Илларинов И. К. Формирование плотности подземных вод в зависимости от их изотопного состава и концентрации солей в растворах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 48—60.

Иткина Е. С. Йод и бром в палеозойских отложениях некоторых нефтеносных районов Второго Баку. Труды Ин-та нефти, т. IX, 1958, стр. 206—235.

Кавеев М. С. Специфические особенности состава подземных вод продуктивной толщи девона и условия их формирования. Гидрохим. материалы, т. XXIV, 1955, стр. 96—98.

Калбаев А. К. Алюмосиликатные воды Киргизии и пути их практического использования. Автореферат диссертации, Ин-т общей и неорганической химии АН СССР, М., 1958.
Калугин С. К., Хордикайнен М. А. Подземные воды и их экономическое значение в водоснабжении промышленных предприятий и сельского хозяйства Джезказган-Улутаусского района Сб. «Большой Джезказган». Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1962, стр. 297—306.
Каменский Г. Н. Поиски и разведка подземных вод. Госгеолиздат, 1947.
Каменский Г. Н. Принципы гидрогеологического районирования СССР. Сб. «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов», АН СССР, М., 1955, стр. 3—13.
Каменский Г. Н. Вопросы формирования подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 7—26.
Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. Гидрогеология СССР. Госгеолтехиздат, М., 1959.
Капченко Л. Н. О природе хлоридных глубинных рассолов. «Сов. геология», № 3, 1962, стр. 96—107.
Капченко Л. Н. О некоторых причинах аномально высоких пластовых давлений. «Геология нефти и газа», № 7, 1964.
Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, М.—Л., 1953.
Карцев А. А. Принципы и пути палеогидрогеологических исследований (при изучении генезиса нефтяных и газовых залежей и оценке перспектив нефтегазоносности). Доклады к совещанию международной ассоциации гидрогеологов, 1960, стр. 271—276.
Карцев А. А. *Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений.* Гостоптехиздат, М., 1963.
Катц М. Некоторые аспекты физической и химической природы атмосферных загрязнений. «Загрязнение атмосферного воздуха». Изд. Всемирной организации здравоохранения, Женева, 1962.
Кейльгак К. Подземные воды. Глав. редакция геологоразвед. литературы, М.—Л., 1935.
Киссин И. Г. О гидродинамических и гидрохимических особенностях водоносных горизонтов мезозойских отложений Восточного Предкавказья. ДАН СССР, т. 134, № 1, 1960.
Кобилев А. Г. К вопросу о роли природных вод в процессе минералообразования. Гидрохим. материалы, т. XVIII, 1950, стр. 39—49.
Ковалевский В. С. Некоторые закономерности влияния климатических факторов на режим подземных вод. «Разведка и охрана недр», № 12, 1960, стр. 36—43.
Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, Изд. АН СССР, т. I, 1946, т. II, 1947.
Ковда В. А. Геохимия пустынь СССР. АН СССР, М., 1954.
Ковда В. А. Основы техники и практики мелиорации и освоения засоленных почв аридной зоны. «Проблемы засоления почв и водных источников», изд. АН СССР, М., 1960, стр. 61—86.
Козин А. Н. Состав поглощенных оснований пород продуктивных горизонтов нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья и его отношение к их нефтеносности и формированию пластовых вод хлор-кальциевого типа. Труды Ин-та «Гипровостокнефть», № 1, Гостоптехиздат, М., 1958, стр. 117—142.
Козин А. Н. и Мжачих К. И. Исследование водных растворов коренных пород, полученных методом отпрессовывания при высоких давлениях. Труды Ин-та «Гипровостокнефть», вып. 1, геология и разведка нефтяных месторождений, М., 1958, стр. 110—117.
Козин А. Н. Вертикальная гидрогеохимическая зональность Куйбышевского Поволжья и оценка перспектив нефтеносности по гидрохимиче-

ским данным. Труды Ин-та «Гипровостокнефть», вып. 2, 1959, стр. 90—101.

Козин А. Н. О зависимости содержания сульфатных ионов и сероводорода от содержания кальция в пластовых водах нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья. Труды Куйбышевского НИИ НП, вып. 1, геология, геохимия, геофизика, 1960.

Колодяжная А. А. и Кроль Ч. Я. Результаты экспериментальных исследований растворимости известняков при окислении сульфидов. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XX, 1958, стр. 167—172.

Колодяжная А. А. Атмосферные осадки как источник поступления водорастворимых солей на сушу. «Вопросы формирования, режима, баланса подземных вод». Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXXVI, 1961, стр. 58—64.

Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации. Изд. АН СССР, М., 1963.

Комарова Н. А. О диффузии солей в почвах. «Проблемы советского почвоведения», № 4, 1937.

Коноплянцев А. А. и Кнауф В. И. О некоторых закономерностях в химизме подземных вод хребта Каратау. ДАН СССР, т. 53, 1946, стр. 65—66.

Коноплянцев А. А. Зональность и азональность грунтовых вод. «Сов. геология», № 12, 1960, стр. 86—97.

Коноплянцев А. А., Ковалевский В. С., Семенова С. М. Естественный режим подземных вод и его закономерности. Госгеолтехиздат, М., 1963.

Коржинский С. Д. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1947.

Королев В. Ф. Равновесное состояние в системе $CaSO_4$—NaCl—H_2O при температуре ниже 0° С. Труды Солян. лабор. АН СССР, вып. XV, ч. 1, 1937, стр. 25—40.

Короткевич Г. В. О некоторых особенностях развития соляного карста. ДАН СССР, т. 136, № 1, 1961, стр. 187—190.

Корценштейн В. Н. Гидрогеология газоносной провинции Центрального Предкавказья. Гостоптехиздат, М., 1960.

Корценштейн В. Н. К вопросу о предельной концентрации растворенных углеводородов в подземных водах меловых горизонтов Предкавказья в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности мезозойских отложений. ДАН СССР, т. 137, № 1, 1961, стр. 162—165.

Корценштейн В. Н. О механизме разгрузки глубинных подземных вод в Каспийскую впадину. ДАН СССР, т. 142, № 3, 1962, стр. 667—669.

Корюкин Г. П. Изменение коэффициента фильтрации пород с глубиной. «Сб. статей по геологии и гидрогеологии», вып. 2, Всесоюзн. гидрогеол. трест. Госгеолтехиздат, М., 1962, стр. 102—103.

Костычев П. А. Почвоведение. Сельхозгиз, М., 1940.

Косыгин Ю. А. Соляная тектоника платформенных областей. Гостоптехиздат, М., 1950.

Косыгин Ю. А. Основы тектоники нефтеносных областей. Гостоптехиздат, М., 1952.

Крайнов С. Р., Корольков М. Х. Особенности распространения некоторых микроэлементов в минеральных водах Малого Кавказа. «Вопросы геохимии подземных вод». Труды ВСЕГИНГЕО, н. с., № 9, 1964, стр. 72—93.

Крамаренко Л. Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. «Вопросы нефтепромысловой гидрогеологии». Госгеолтехиздат, М., 1956.

Красикова В. М. О растворимости и формах нахождения кремнекислоты в растворах при процессах выветривания. Инф. сборник ВСЕГЕИ, № 50, 1961, стр. 95—100.
Красинцева В. В. Процессы накопления йода в осадочных породах и условия перехода его в раствор. Автореферат диссертации. Ин-т геохимии и аналитической химии АН СССР, М., 1951.
Красинцева В. В. Геохимические условия образования Псекупских йодных вод. Сб. «Вопросы изучения курортных ресурсов СССР». Медгиз, М., 1955, стр. 97—111.
Кротов Б. П. Дифференциация элементов во времени при выветривании и закономерности распределения осадочных рудных месторождений. Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1953, стр. 57—73.
Кротова В. А. Волго-Уральская нефтеносная область. Гидрогеология. Гостоптехиздат, М., 1956.
Кротова В. А. Роль гидрогеологических факторов в образовании, сохранении и разрушении нефтяных залежей. Труды ВНИГРИ, вып. 103, 1957.
Кротова В. А. Фактор времени в формировании химического состава подземных вод. Труды ВНИГРИ. Геохим. сборник, 6, вып. 155, 1960, стр. 299—307.
Крюков П. А. Об изучении растворов, извлеченных методом отпрессовывания из осадочных пород. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 115—126.
Крюков П. А. и Цыба Н. П. Сопоставление состава горных растворов и вод из скважин района строительства Сталинградской ГЭС. Гидрохим. материалы, т. XVIII, 1959, стр. 136—150.
Крюков П. А. Об исследовании растворов, пропитывающих осадочные горные породы. «Проблемы гидрогеологии». Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. Госгеолтехиздат, М., 1960, стр. 137—143.
Крюков П. А., Соломин Г. А., Горемыкин В. Э., Цыба Н. П., Манихин В. И. и Лебедева Е. М. Окислительно-восстановительное состояние вод и пород района строительства Волжской ГЭС им. XXII съезда КПСС. Гидрохим. материалы, т. XXXI, 1962, стр. 142—163.
Крюков П. А. Некоторые вопросы исследования горных растворов. «Химия земной коры», т. II. Труды Геохим. конференции, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского, М., 1964, стр. 456—469.
Куделин Б. И. О действительных скоростях движения воды и темпах водообмена в Днепровско-Донецком артезианском бассейне. Научн. доклады высшей школы. Геол.-географ. науки, № 1, 1958, стр. 218—221.
Куделин Б. И. К вопросу о палеогидрогеологических условиях накопления пресных вадозных вод в Днепровско-Донецком артезианском бассейне. «Сов. геология», № 10, 1959, стр. 113—121.
Кузнецов А. М. Об изменении в составе подземных вод перми и карбона при их смешении. ДАН СССР, т. 52, № 8, 1946, стр. 713—715.
Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд. АН СССР, М., 1962.
Кульман А. Г. Общая химия. Изд-во с.-х. литературы, М., 1961.
Кунин В. Н. Местные воды пустыни и вопросы их использования. Изд. АН СССР, М., 1959.
Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. II. Ред. хим. литературы, 1939.
Лаврinг Г. С. Температура внутри и вблизи интрузий. Сб. «Проблемы рудных месторождений». ИЛ, М., 1959.
Лазарев К. Г. Гидрохимический очерк равнинной части течения реки Аму-Дарьи. Изд. АН СССР, М., 1957.

Лазарев К. Г. О влиянии катионного обмена на химический состав воды при фильтрации ее через грунты. Гидрохим. материалы, т. XXVIII, 1958.
Ланге О. К. Геоморфология и грунтовые воды. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. II, 1949, стр. 72—80.
Лапшин Ф. В. Сульфатные воды Северной Буковины. Гидрохим. материалы, т. XXX, 1960, стр. 126—137.
Латимер В. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954.
Лебедев А. Ф. Почвенные и грунтовые воды. Изд. АН СССР, М., 1936.
Лебедев О. П. О возможности увеличения минерализации вод с глубиной. Сб. научных статей, № 7. Н.-и. горнорудный ин-т УССР, 1960, стр. 86—94.
Левченко В. М. О растворимости сульфата кальция. Гидрохим. материалы, т. XVII, 1950, стр. 69—73.
Левченко В. М. О растворимости карбоната кальция. Гидрохим. материалы, т. XVII, 1950а, стр. 74—77.
Летунов П. А. Почвенно-мелиоративные условия в низовьях Аму-Дарьи. Изд. АН СССР, М., 1958.
Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, М., 1961.
Линецкий В. Ф. Гидрогеологическое значение больших избыточных давлений в закрытых структурах. Труды первого украинского гидрогеол. совещания, т. I, Киев, 1961.
Линецкий В. Ф. Роль глин в формировании залежей нефти и газа. Сб. «Теоретические вопросы нефтяной геологии». Труды ин-та геол. полезных ископаемых АН УССР, т. V, 1962.
Личков Б. Л. Основные черты классификации подземных вод. Изд. Гидрол. ин-та, вып. 2, 1933.
Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений, т. 5. Изд. АН СССР, 1950—1959.
Ломтадзе В. Д. Условия выжимания воды и нефти из глин. Зап. лен. горного ин-та, т. XXV, вып. II, 1951, стр. 49—86.
Ломтадзе В. Д. О роли процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод. ДАН СССР, т. 98, № 3, 1954, стр. 451—454.
Ломтадзе В. Д. Роль процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 179—180.
Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. Изв. высших учебных заведений. «Геология и разведка», № 9, 1959, стр. 96—107.
Маврицкий Б. Ф. История формирования подземных вод Иртышского артезианского бассейна и смежных с ним районов. Бюлл. Моск. общ-ва испытателей природы, т. 62, отд. геол., т. 32, 1957, стр. 101—108.
Маврицкий Б. Ф. Об истории развития Западно-Сибирского артезианского бассейна и перспективы его нефте-газоносности. «Геология нефти», № 4, 1958, стр. 38—44.
Маврицкий Б. Ф. Классификация подземных вод по температурному признаку. «Вопросы геохимии подземных вод». Труды ВСЕГИНГЕО, новая серия, № 9, 1964, стр. 198—205.
Магницкий К. П. и Малков В. К. Влияние реакции почвы на вымывание магния. «Почвоведение», № 10, 1949.
Макаренко Ф. А. и др. Труды Сочинской экспедиции, т. III, Ин-т геол. наук АН СССР, 1937—1939.
Макаренко Ф. А. О генезисе сероводородных вод Мацесты. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. II, 1949, стр. 3—44.
Маков К. И. Подземные воды Причерноморской впадины. ГОНТИ, 1940.
Маков К. И. К вопросу о путях формирования подземных вод в Днепровско-Донецкой впадине. ДАН СССР, т. 44, № 9, 1944, стр. 415—417.

Маков К. И. Основные принципы теории формирования подземных вод. Вестник АН УССР, № 4(122), 1946, стр. 63—69.
Маков К. И. Подземные воды Украинской ССР. Изд. АН УССР, Киев, 1947.
Маков К. И. О методе структурно-гидрогеологического анализа. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. III, 1949, стр. 16—18.
Максимович Г. А. Основные типы миграции воды на земле. «Природа», № 2, 1943.
Максимович Г. А. О роли атмосферных осадков в переносе растворенных веществ. ДАН СССР, т. 92, № 2, 1953.
Малинин С. Д. Система H_2O—CO_2 при высоких температурах и давлениях. «Геохимия», № 3, 1959.
Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. Изд. АН СССР, М., 1963.
Манихин В. И. Изменение растворимости тенардита под влиянием высокого давления. Труды 4-й научной аспирантской конференции РГУ, Ростов-на-Дону, 1962.
Манихин В. И. К вопросу о растворимости сульфата кальция при высоких давлениях. Гидрохим. материалы, т. XL, 1965.
Мархинин Е. К. О количестве ювенильной воды, участвующей в вулканических взрывах. ДАН СССР, т. 119, № 3, 1958, стр. 537—539.
Маслов Н. Н., Науменко В. Г. Условия устойчивости напорных сооружений на загипсованных толщах. Сб. «Растворение и выщелачивание горных пород», ВОДГЕО, 1957, стр. 71—83.
Масуренков Ю. П. Выделение воды магматическим расплавом. «Вопросы гидрогеологии центрального и восточного Предкавказья». Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XLVIII, 1962, стр. 33—41.
Матвеев А. А. Химический состав снега в Антарктиде по наблюдениям на профиле Мирный—Восток. Гидрохим. материалы, т. XXXIV, 1961, стр. 3—11.
Меликов П. Об условиях образования природной соды. Журнал Русского физико-хим. общ-ва, т. XXVIII, вып. 3 и 6, 1896.
Мехтиева В. Л. Распространение микроорганизмов в пластовых водах Куйбышевского Поволжья и сопредельных районов. «Геохимия», № 8, 1962, стр. 707—719.
Милаушкин П. Ф. Изменение плотности и общей пористости глинистых пород с глубиной их залегания. Геохим. сборник, 6, Труды ВНИГРИ, вып. 155, 1960, стр. 285—294.
Миркин Г. М. Рельеф местности и водоносность известняково-мергельных и меловых пород. «Водоснабжение и санитарная техника», № 11, 1960, стр. 12—14.
Мун А. И., Бектуров А. Б. Физико-химическое изучение соляных источников месторождения Чуль-Адыр. Изв. АН КазССР, отд. химическое, вып. 10, 1956.
Мухамеджанов С. М. и Муртазин Ж. В. К вопросу о влиянии транспирации на режим подземных вод. Вестник АН КазССР, № 8, 1962, стр. 62—67.
Мухин Ю. В. О гидрогеологической роли глинистых отложений. Сб. «Вопросы геохимии нефтегазоносных областей», ГОСИНТИ, 1962.
Мухин Ю. В. Историко-геологический метод изучения уплотнения глинистых осадков и его приложение к некоторым вопросам изучения гидрогеологии больших глубин. Бюлл. Моск. общ-ва испытателей природы, т. 67, отд. геол., т. 37, вып. 6, 1962а, стр. 120.
Мятиев А. Н. Напорный комплекс подземных вод и колодцы. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 9, 1947, стр. 1069—1088.
Набоко С. И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 16, 1959.

Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961, стр. 12—33.
Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, М., 1947.
Никольская Ю. П., Мошкина И. А. К вопросу образования соды в природе химическим путем. Труды Химико-металлургич. ин-та Западно-Сибирского филиала АН СССР, № 12, Новосибирск, 1958.
Номикос Л. И. Горные растворы осадочных отложений района Кавказских минеральных вод. Автореферат диссертации. Гидрохим. ин-т, Новочеркасск, 1965.
Нотаров В. Д. Трещинные воды кристаллически-сланцевой толщи криворожской серии пород и возможная роль их в рудообразовании. Сб. «Геология и генезис руд Криворожского железорудного бассейна». Изд. АН УССР, Киев, 1955, стр. 202—216.
Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Изд. АН УССР, Киев, 1961.
Овчинников А. М. Геологические структуры районов минеральных вод. Труды Первого всесоюзн. гидрогеол. съезда, сб. 5, Минеральные воды, М., 1934.
Овчинников А. М. Современное состояние вопроса о формировании подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. I, 1948, стр. 35—51.
Овчинников А. М. Условия формирования мацестинских сероводородных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. II, 1949, стр. 65—71.
Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных» водах. Вопросы петрографии и минералогии, т. I, изд. АН СССР, 1953.
Овчинников А. М. Основы учения о процессах формирования подземных вод. Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, № 1, 1958, стр. 61—70.
Овчинников А. М. Полеогидрогеологический анализ месторождений минеральных вод на примере Кавказа, Карпат и других горных сооружений альпийской области. (Тезисы доклада к совещанию гидрогеологов Грузинской ССР в 1958 г.), Тбилиси, 1958.
Овчинников А. М. Водонапорные системы земной коры. Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, № 8, 1961, стр. 85—90.
Овчинников А. М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961а, стр. 45—52.
Овчинников Н. В. Концентрация и закономерности распространения йода и брома в подземных водах Азово-Кубанского прогиба. Бюлл. Моск. общ-ва испытателей природы, т. LXIV, отдел. геол., т. XXXIV, вып. 5, 1959, стр. 159.
Огильви А. Н. К вопросу о методике изучения минеральных источников. Труды Бальнеологического ин-та на Кавказских минеральных водах, т. 2, 1925.
Огильви Н. А. К вопросу о методике расчета равновесного состава подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 160—178.
Огильви Н. А. Некоторые вопросы теории гидрохимических полей. «Вопросы гидрогеол. и инж. геологии», сб. 18, ВСЕГИНГЕО, 1959, стр. 3—25.
Опарин А. И. Возникновение и развитие жизни на земле. «Вопросы философии», № 1, 1958.
Орфаниди К. Ф. Гидрохимическая зональность артезианских вод и ее связь с палеоклиматическими условиями. ДАН СССР, т. 144, № 15, 1962, стр. 1140—1143.

Островский В. Н. О влиянии транспирации растительности на разгрузку и режим грунтовых вод. Изв. АН КазССР, серия геолог., вып. 2(47), 1962.
Отоцкий П. В. Схема залегания грунтовых вод на равнине Европейской России. Приложение к кн. К. Кейльгак «Подземные воды». СПб, 1914.
Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. III, 1948, стр. 48—49.
Пантелеев И. Я. Ессентукские соляно-щелочные воды в системе Кавказских минеральных вод. Изд. АН СССР, М., 1963.
Пельш Г. К., Валяшко М. Г. Экспериментальное изучение процесса метаморфизации насыщенных растворов хлоридного типа. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та галургии, № 27, стр. 241—248.
Перельман А. И. Следы былых водоносных горизонтов в осадочных породах. «Природа», № 6, 1958, стр. 95—97.
Перельман А. И. Катагенез. Изв. АН СССР, серия геолог., № 8, 1959, стр. 10—19.
Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Географгиз, 1961.
Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд. «Высшая школа», М., 1961а.
Петрулис Л. Значение гидрогеологического метода при стратиграфическом расчленении ледниковых толщ и установление разрывных нарушений. Сб. статей для XXI сессии международного геолог. конгресса, АН Литовской ССР, 1960, стр. 246—248.
Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. Изд. АН СССР, М., 1937.
Пиннекер Е. В. Предельно насыщенные рассолы. «Советская геология», № 8, 1964, стр. 144—148.
Погребинский М. А. Грунтовые воды. Глава в книге «Илийская долина и ее природные ресурсы». Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 269—295.
Полынов Б. Б., Быстров С. А. Об изменении растворов солей, циркулирующих в почвах. «Почвоведение», № 3, 1932.
Полынов Б. Б. Изменения растворов солей при их перемещениях в почве. «Природа», № 8, 1932.
Полынов Б. Б. Кора выветривания. Часть первая. Изд. АН СССР, М., 1934.
Полынов Б. Б. О геологической роли организмов. «Вопросы географии», № 33, 1953, стр. 45—64.
Посохов Е. В. Новые данные по гидрогеологии Мын-Булакского бассейна. Вестник АН КазССР, № 3, 1944.
Посохов Е. В. О засолении озера Балхаш и мерах опреснения западной его части. Вестник АН КазССР, № 7—8, 1946, стр. 20—23.
Посохов Е. В. Содовые озера Илийской впадины. Изв. Казахского филиала АН СССР, серия геол., № 8, 1946а.
Посохов Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1947.
Посохов Е. В. Об опреснении соляных озер Северного Казахстана. Вестник АН КазССР, № 3, 1947а, стр. 31—33.
Посохов Е. В. О процессах накопления солей в минеральных озерах Казахстана. Гидрохим. материалы, т. XXII, 1954, стр. 75—78.
Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1955.
Посохов Е. В. К проблеме терм Тянь-Шаня. Гидрохим. материалы, т. XXV, 1955а, стр. 189—195.
Посохов Е. В. О происхождении ионного состава подземных вод изверженных пород Центрального Казахстана. Вестник АН КазССР, № 10, 1956, стр. 98—100.
Посохов Е. В. О формировании химического состава подземных вод Центрального Казахстана. Труды Новочеркасского политехн. ин-та, т. 75, Работы кафедры инж. геол. и гидрогеол., 1959.

Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод центральных районов Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1960.
Посохов Е. В. О хлоридных водах низкой минерализации. Гидрохим. материалы, т. XXX, 1960а.
Посохов Е. В. По поводу взглядов И. К. Зайцева на происхождение подземных рассолов. ВСЕГЕИ (подземные воды), Информ. сборник, № 31, Л., 1960б.
Посохов Е. В. О гипотезе подземного испарения. Гидрохим. материалы, т. XXXIII, 1961, стр. 88—94.
Посохов Е. В. Гидрохимия низовьев р. Чу. Гидрохим. материалы, т. XXXII, 1961а.
Посохов Е. В. Гидрохимия вод современной коры выветривания изверженных пород. Гидрохим. материалы, т. XXXIII, 1962, стр. 95—109.
Посохов Е. В. Теория метаморфизации природных вод и генезис глубинных рассолов хлор-кальциевого типа. Труды Новочеркасского политехн. ин-та, т. 128, 1962а, стр. 43—81.
Посохов Е. В., Гордеев П. В. Гидрохимия грунтовых вод Черных земель. Труды Новочеркасского политехн. ин-та, т. 128. Работы кафедры инж. геол. и гидрогеол., 1962, стр. 85—95.
Посохов Е. В. О причине образования основных вертикальных зон подземных вод. Научно-техническое совещание по гидрогеол. и инж. геол. Секция геохимии, 1963, Москва—Ереван, стр. 16—19.
Посохов Е. В. По поводу статьи Л. Н. Капченко «О природе хлоридных глубинных рассолов». «Советская геология», № 7, 1963а.
Посохов Е. В. По поводу статьи В. И. Гуревича «О метаморфизации подземных вод в процессе катагенеза». «Советская геология», № 8, 1963б.
Посохов Е. В. О роли катионного обмена в формировании химического состава природных вод. Гидрохим. материалы, т. XXXV, 1963в.
Посохов Е. В. О причинах образования некоторых вертикальных гидрохимических зон. Гидрохим. материалы, т. XXXVI, 1964, стр. 134—147.
Посохов Е. В. Роль литолого-минералогического состава горных пород в формировании гидрохимических типов подземных вод. Гидрохим. материалы, т. XXXVIII, 1964а, стр. 106—116.
Посохов Е. В. Минералообразование как фактор метаморфизации природных вод. Гидрохим. материалы, т. XXXVIII, 1964б, стр. 91—105.
Посохов Е. В. Факторы формирования химического состава подземных вод. Материалы XVIII гидрохим. совещания (тезисы докладов), Новочеркасск, 1964в, стр. 8—12.
Посохов Е. В. Роль динамики в формировании химического состава подземных вод. Труды Новочеркасского политехн. ин-та, т. 156, 1964 г., стр. 23—53.
Посохов Е. В. Гидрохимия. Новочеркасский политехн. ин-т. Изд. Ростовского ун-та, 1965.
Посохов Е. В. О некоторых физико-химических факторах формирования химического состава подземных вод. Гидрохим. материалы, т. XXXIX, 1965а.
Посохов Е. В. Физико-географические факторы формирования химического состава подземных вод. Гидрохим. материалы, т. XL, 1965б.
Приклонский В. А. Гидрогеологический очерк Мильской степи. «Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Куро-Араксинского бассейна», вып. 10, Тифлис, 1930.
Приклонский В. А. Гидрогеологический очерк низменности Восточного Закавказья. «Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Куро-Араксинского бассейна», вып. 6, Тифлис, 1932.
Приклонский В. А. Растительность и грунтовые воды. «Гидрогеология и инженерная геология», № 1, 1935.
Приклонский В. А. Некоторые закономерности формирования грунтовых

вод в засушливых областях. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. I, 1948, стр. 97—111.
Приклонский В. А. Грунтоведение, ч. I. Госгеолтехиздат, М., 1955.
Приклонский В. А. Основные вопросы экспериментальных исследований при изучении формирования подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 86—105.
Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. «Проблемы гидрогеологии». Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. Госгеолтехиздат, 1960.
Принц Е. и Кампе Р. Гидрогеология, т. II. Источники. Сельхозгиз, М., 1937.
Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Гостоптехиздат, М.—Л., 1940.
Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. Труды Геол. ин-та АН СССР, вып. 5, 1956, стр. 3—52.
Пушкина З. В. Поровые воды современных четвертичных и плиоценовых глинистых отложений в разрезах скв. 8в, 8а, 4 (Южный Каспий). Автореферат диссертации, Геол. ин-т АН СССР, М., 1964.
Пчелин Н. С. Минеральные воды Московской области. Труды Моск. геолого-гидрогеодез. треста, вып. II, 1935.
Ратнер Е. И. Распределение воды и минеральных веществ в растениях и поглотительная деятельность корней. «Почвоведение», № 10, 1948.
Рельтов Б. Ф. и Новицкий Н. А. Осмотическое давление в связных грунтах при неравномерном их засолении. Изв. Н.-и. ин-та гидротехники (ВНИИГ), т. 51, 1954.
Роговская. Н. В. Грунтовые воды северной части Таримской впадины и ее мелиоративное освоение. «Сов. геология», № 10, 1960, стр. 112—117.
Роза С. А. Результаты экспериментального изучения начального фильтрационного градиента в плотных глинах. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та гидротехники и санитарно-технич. работ, 1953.
Роза С. А. О роли начального градиента в процессах фильтрации через растворимые горные породы. Сб. «Растворение и выщелачивание горных пород». Всесоюзн. н.-и. ин-т водоснабжения, канализации, гидротехнич. сооруж. и инж. геол. (ВОДГЕО), М., 1957.
Ронов А. Б. История осадконакопления и колебательных движений в Европейской части СССР. Изд. АН СССР, М., 1949.
Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. «Геохимия», № 8, 1964.
Рухин Л. Б. Основы общей палеогеографии. Гостоптехиздат, М., 1959.
Саваренский Ф. П. Роль лиманов в гидрогеологии Заволжских степей. «Водное хозяйство и мелиорация», № 4—12, 1922.
Саваренский Ф. П. Сыртовые глины Заволжья в бассейне рек Б. и М. Узеней. Бюлл. Моск. общ-ва испытателей природы, т. 35 (1), 1927, стр. 67—80.
Саваренский Ф. П. Обзор гидрогеологических исследований в Закавказье. «Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Куро-Араксинского бассейна», вып. 9, Тифлис, 1930.
Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод (на примере Прикаспийской низменности). Изд. Лен. гос. ун-та, 1963.
Самойлов О. Я. и Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 3, 1957, стр. 257—262.
Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворах. Изв. АН СССР, серия геол., № 9, 1957а, стр. 72—80.

Сапожников Д. Г., Виселкина М. А. Современные осадки озера Иссык-Куль и его заливов. Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, т. 36. Изд. АН СССР, 1960.

Сауков А. А. Эволюция факторов миграции элементов в геологической истории. Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 1961, стр. 3—16.

Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их геохимическое значение. «Химия земной коры» (тезисы докладов). Геохим. конференция, посвященная столетию со дня рождения В. И. Вернадского, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 40—42.

Семихатов А. Н. О гидрогеологических циклах. ДАН СССР, т. 56, № 6, 1947, стр. 625—628.

Сердобольский И. П. Химия почвы. Изд. АН СССР, М., 1953.

Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. IV, 1949, стр. 1—159.

Силин-Бекчурин А. И. К вопросу формирования химического состава грунтовых вод в аридных областях. Ученые записки, вып. 176, Московский гос. ун-т, 1956.

Силин-Бекчурин А. И. Зональные и азональные процессы формирования подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958, стр. 181—186.

Силин-Бекчурин А. И. Гидродинамические и гидрохимические закономерности на территории Прибалтики. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XX, 1958а, стр. 3—28.

Силин-Бекчурин А. И. Условия формирования соленых вод в аридных зонах земли. «Проблема засоления почв и водных источников». Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 24—34.

Славянов Н. Н. Учение В. И. Вернадского о природных водах и его значение. Изд. Моск. общ-ва испытателей природы, 1948.

Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности химических элементов в природных водах. «Гидрогеохимические материалы». Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1963, стр. 5—56.

Соломин Г. А. Окислительно-восстановительное состояние вод и пород района строительства Сталинградской ГЭС. Автореферат диссертации, Гидрохим. институт, Новочеркасск, 1960.

Спиро Н. С., Бонч-Осмоловская К. С. Состав поглощенных оснований глин в случае равновесия с водами различного типа. Труды Ин-та геологии Арктики, т. 98, Л., 1959.

Стадников Г. Л. Глинистые породы. Изд. АН СССР, М., 1957.

Станкевич Е. Ф. О подземных водах хлор-кальциевого типа с повышенным содержанием $CaSO_4$ в Урало-Волжской области. ДАН СССР, т. 124, № 4, 1959.

Страхов Н. М., Разживина А. Н. и Житова Е. С. Осадкообразование в озерах засушливой зоны СССР. Содовые озера кулундинской степи. В книге «Образование осадков в современных водоемах», изд. АН СССР, М., 1954.

Страхов Н. М. Факты и гипотезы в вопросе «Об образовании доломитовых пород». Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1958, стр. 3—22.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I. Изд. АН СССР, М., 1960.

Страхов Н. М. Этапы развития внешних геосфер и осадочного породообразования в истории земли. Изв. АН СССР, серия геол., № 12, 1962, стр. 3—22.

Страхов Н. М. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений. «Литология и полезные ископаемые». Изв. АН СССР, № 1, 1963, стр. 7—27.

Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. Главная редакция горно-топливной лит., М.—Л., 1935.

Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. Изд. АН СССР, М., 1948.

Сунцев М. А. О фильтрации воды в структурных глинистых породах. «Гидрогеохим. материалы». Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1963, стр. 62—76.

Сурков В. Н. О генезисе Ессентукских соляно-щелочных вод. Уч. зап. Гос. н.-и. бальнеологического ин-та на Кавказских мин. водах, т. II(30), Ставрополь, 1959, стр. 450—458.

Сухарев Г. М. и Крумбольт Т. С. К вопросу об условиях формирования подземных вод в Терско-Дагестанской нефтегазоносной области. Изв. высших учебных заведений, нефть и газ, № 6, 1962, стр. 3—7.

Сыроватко М. В. Гидрогеология и инженерная геология при освоении угольных месторождений. Гостоптехиздат, М., 1960.

Тагеева Н. В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов. Сб. «Вопросы изучения подз. вод и инженерно-геол. процессов», изд. АН СССР, 1955, стр. 99—121.

Тарасов М. Н. Гидрохимия озера Балхаш. Изд. АН СССР, М., 1961.

Теодорович Г. И. Аутигенные минералы осадочных пород. Изд. АН СССР, М., 1958.

Теодорович Г. И. О происхождении осадочного доломита. «Сов. геология», № 5, 1960.

Ткалич С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, М., 1959.

Толстихин Н. И. Провинции минеральных вод СССР. «Проблемы советской геологии», № 3, 1938, стр. 240—243.

Толстихин Н. И. Гидрохимическая зональность артезианских бассейнов. Зап. Лен. горного ин-та, т. XXXII, вып. 2. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии». Углетехиздат, 1955, стр. 3—9.

Толстой М. П. О некоторых вопросах гидрогеологии палеозоя Русской платформы. «Геология нефти», № 10, 1958, стр. 54—61.

Торгованова В. Б., Дуброва Н. В., Кругликов Н. М., Лозовский М. Р., Помарнацкий М. А. Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири. Труды ВНИГРИ, вып. 159, 1960.

Тхостов Б. А. Начальные пластовые давления в нефтяных и газовых месторождениях. Гостоптехиздат, М., 1960.

Файф У., Тернер Ф. и Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, М., 1962.

Ферсман А. Е. Периодический закон Менделеева в свете современной науки. В кн. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение», М., 1947.

Ферсман А. Е. Геохимия, ч. I—IV. ОНТИ, 1933—1938.

Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Изд. АН СССР, М., 1956.

Филатов К. В. К вопросу об основных процессах формирования подземных вод. Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, № 2, 1960, стр. 115—118.

Филатов К. В. Силикатные воды и их место в горизонтальной гидрохимической зональности. ДАН СССР, т. 138, № 3, 1961, стр. 663—666.

Фомичев М. М. Минеральные воды Катырша-Сарай в Крыму. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. III, 1948, стр. 286—300.

Фотиади Э. Э. Геологическое строение Русской платформы по данным региональных геологических исследований и опорного бурения. Гостоптехиздат, М., 1956.

Фурман И. Я. Возможности и ограничения образования подземных вод инфильтрационного и седиментационного типов. Труды Воронежского ун-та. «Геолог. сборник», т. 62, 1963, стр. 95—103.
Хирокава, Суяма. Химические изменения в вулканических породах при выветривании. Реф. журнал «Геология», № 1, 1957, стр. 324.
Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961.
Хитаров Н. И., Иванов Л. А. и Ротман Л. Э. К познанию критических явлений в природных процессах «Советская геология», т. IX, № 2, 1939, стр. 98—105.
Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлении. «Геохимия», № 6, 1957.
Ходьков А. Е. О формировании подземных вод седиментационного происхождения и геохимической роли миграции. Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та галургии, вып. XXXV, 1959.
Ходьков А. Е. О динамике подземных вод уплотняющихся морских осадочных толщ и ее структурообразующей роли. Изв. АН СССР, серия геол., № 12, 1962.
Черников А. А. Об условиях образования натроотенита. «Вопросы геологии урана». Атомиздат, 1957.
Чирвинский П. Н. Сводный геологический и гидрогеологический очерк бассейна рек Терека и Кумы. Труды Северо-Кавказской ассоциации н.-и. ин-тов, № 56, 1929.
Чирвинский П. Н. Палеогидрогеология. «Проблемы советской геологии», № 8, 1933.
Чихелидзе С. С. К вопросу содообразования в подземных водах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958.
Церцевадзе Н. В. Гидрогеология бассейна реки Гуджаретисцахали. Автореферат диссертации. Грузинский политехн. ин-т, Тбилиси, 1960.
Шавырина А. В. О возможности прогноза минерализации подземных вод по содержанию хлора в растениях-фреатофитах. «Советская геология», № 3, 1961.
Шагоянц С. А. Палеогидрогеологическая схема формирования подземных вод центральной и восточной частей Северного Кавказа. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. VI, 1949.
Шагоянц С. А. Терско-Кумской артезианский бассейн. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. II, 1949.
Шагоянц С. А. Подземные воды центральной и восточной частей Северного Кавказа. Госгеолтехиздат, 1959.
Шишкина О. В. Хлоридно-натриево-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря. ДАН СССР, т. 116, № 2, 1957.
Шишкина О. В. Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза. Труды Океанограф. комиссии АН СССР, т. 10, вып. 2, 1960.
Шишкина О. В. Химический состав океанических илов. «Геохимия», № 6, 1964.
Шишокин В. П. Аналитические и графические методы исследования сложных равновесных систем. Изв. Ин-та физико-хим. анализа АН СССР, т. III, вып. I, Л., 1926.
Штейн М. А., Лейбошиц А. Ш., Мельникова Л. П. К вопросу формирования подземных вод на Сахалине. Материалы четвертого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск — Владивосток, 1964.
Штернина Э. Б. Растворимость гипса в водных растворах солей. Изв. сектора физико-хим. анализа, т. XVII. Изд. АН СССР, 1949.
Штильмарк В. В. Краткий очерк гидрохимических полей минеральных вод Европейской части РСФСР. Сб. трудов Горьковского физико-терапевтического ин-та, вып. II, Горький, 1938.

Щелкачев В. Н. Упругий режим пластовых водонапорных систем. Гостоптехиздат, М., 1948.
Щербаков Д. И. Пучины океана. Изд. АН СССР, 1962.
Щукарев С. А., Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. Журнал Русского физико-хим. общ-ва, часть хим., т. LXII, вып. 4, 1930.
Щукарев С. А., Пастак С. А. Сульфатообразование путем обменной адсорбции. Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». Биомедиздат, 1937.
Энгельхардт, Тунн. О фильтрации жидкостей через песчаник. Реф. журнал «Геология», № 3, 1955.
Яковлев Б. М. Закономерности распределения нефтяных и газовых залежей в Западно-Кубанском прогибе в связи с гидрогеологическими факторами. Сб. «Условия формирования нефтяных и газовых месторождений ряда нефтеносных областей СССР». ВИНИИТИ, М., 1963.
Янатьева О. К. Действие на доломит водных растворов гипса в присутствии углекислоты. ДАН СССР, т. 101, № 5, 1955.
Яншин А. Л. Тектоника и использование артезианских вод в пустынной зоне Южного Казахстана. Вестник АН СССР, № 4, 1952.
Яснопольский С. Л. Влияние химического кальматажа на работу дренажных сооружений и меры борьбы с ним. Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, № 5, 1960.
Athy I. F. Compaction and Oil Mirgation. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. 1930. Jan., vol. 14, N 1, pp 25—35.
Behrend F. und Berg G. Chemische Geologie. Stuttgart, 1927.
Chebotarev I. I. Metamorphism of natural Waters in the Crust of Weathering „Geochimica et Cosmochimica Acta". Vol. 8, N 1—4, 1955.
Cheney M. G. Geology of North Central Texas., Am. Assoc, Petroleum Geologists Bull., Jan., vol. 24, N 1, 1940, pp. 65—118.
Day A. L. a Allen E. T. The volcanic activity of hot springst of Lassen Peak. Carnegie Inst., Wachington, Publ. N 360, 1925.
Garrels R. M., Thomson M. E. a Siever R. Stability of some Carbonates at 25° C and one atmosphere total pressure. American Journal of Science, vol. 258, N 6, 1960, pp 402—418.
Gibson R. E. On the effect of pressure on the solubility of solids in liquids. American Journal of Science, vol. XXXV—A, 1938, pp. 49—69.
Gilluy I. The water content of magmas. Am. Journ. of Science, 33, 1937, pp 430—441.
Gorham E. Soluble salt in a temperate tlacier. Jellus. 10, N 4, 1958.
Hudson F. S. and Taliaferto M. L. Calcium chloride waters from certain oil field in Ventura Country, California. Bull. Am. Pert. Geol., N 7, 1925.
Legrand H. E. Chemical character of water in the igneous and metamorphic rocks of North Carolina. Economic Geology, vol. 53, 1958, pp. 178—189.
Livorsen A. I. Geology of Petroleum. 1954.
Meinzer O. E. Compessibility and elasticity of artesian agnifers. Economic Geology, N 23, 1928.
Milenco Bulian. Deep submarine Volcanism and Chemistry of Ocean. Bull. Volcanolog., ser 11, t. XVII, Napoli, 1955.
Potvliege. Les eaux des lacs d'altitude du Ruvenzort et Visoke. Etude chimoque, N 11, ser. 2, 1961.
Ringer K. Rapports et proces—verbaux des reunions, XLVII, 226, 1928. Verhandelingen Rijks Instituut voor het Onderzoek der Zee, 1, 3—55, 1906.
Russel William. Subsurface concentration chloride brines. Bull. Am. Petr. Geol. N 10, 1933, pp 1213—1228.
De Sitter L. V. Diagenesis of oil—field brines. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, v. 31, N 11, 1947.

Skinner H. C. Precipitation of calcian dolomits and magnesian calcites in the southeast of South Australia. Am. J. of Science, vol. 261, N 5, 1963, pp 449—472.
Suess E. Uber heise Quellen, Leipzig, 1903.
Suess E. Das Anlitz der Erde. III, Wien, 1909.
Sugawara K. Effect of sea breeze on the chemical composition of coostal fresh — water lakes. Verhandl. Internat. Verein theoret. und angew. Limnolog. 14, N 2, 1961.
Terzaghi C. The origin of artesian pressure. Econ. Geol. N 1, 1929.
White D. E. Thermal waters of Volcanic Origin. Bull. Geol. Soc. Amer., 68, N 12, 1957.
Winchester Dean E. Natural das in Colorado, northern New Mexiko nat Utah. Geolog. of natural gas, AAPG, 1935.
ZoBell C. E. a Oppenheimer C. H. Some effects of hydrostatic pressure on the multiplication and morphology of marine bacteria. I. Bacteriol., v 60, 1950, pp 771—781.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава I. **Краткий исторический обзор развития представлений о процессах и факторах формирования химического состава природных вод** 6

Глава II. **О химической классификации подземных вод. Разделение факторов на группы** 24

Глава III. **Физико-географические факторы** 27

1. Рельеф . . . . . —
2. Гидрографическая сеть 30
3. Климат 34
4. Выветривание 45
5. Почвы 51

Глава IV. **Геологические факторы** 59

1. Геологические структуры . . . . . —
2. Тектонические движения 61
3. Геостатическое давление 66
4. Геоморфология 72
5. Литолого-минералогический состав горных пород 74
6. Экзогенное минералообразование 86
7. Магматические процессы (ювенильный фактор) 108

Глава V. **Гидрогеологические факторы** 117

1. Гидродинамический фактор . . . . . —
2. Палеогидрогеологический фактор 144

Глава VI. **Физико-химические факторы** 156

1. Химические свойства элементов . . . . . —
2. Окислительно-восстановительные условия природных вод . . . 158
3. Растворимость солей 161
4. Диффузия 168
5. Осмос 173
6. Гравитационная дифференциация 177
7. Смешение вод 181
8. Катионный обмен 183

Глава VII. **Физические факторы** 200

1. Температура . . . . . —
2. Давление 204
3. Внутрипородное испарение 206
4. Время и пространство 214

Глава VIII. **Биологические факторы** 218

1. Влияние растительности на химический состав грунтовых вод —
2. Влияние микроорганизмов на химический состав подземных вод 223

Заключение 233

Литература 236