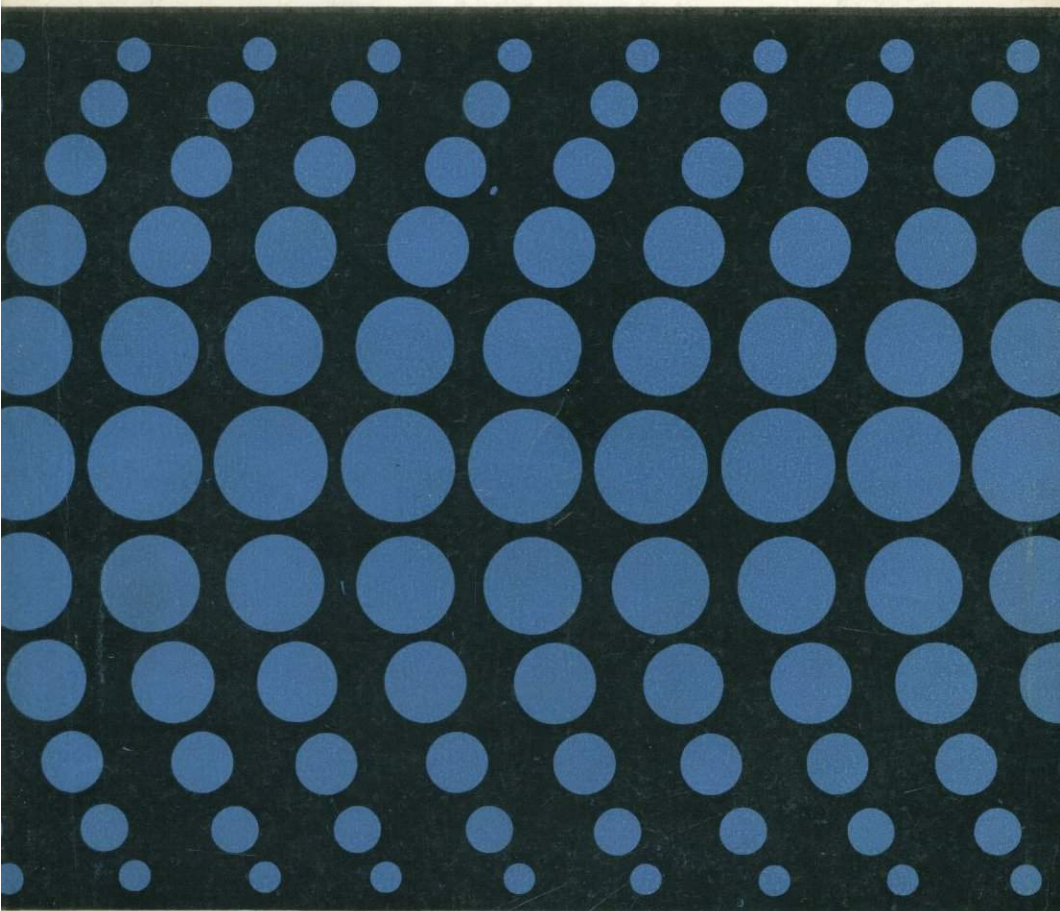


ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОДОВЫХ ВОД *в природе*

Е . В . П О С О Х О В



ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(г. Новочеркасск)

556.1 551.46.

Е. В. ПОСОХОВ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ
СОДОВЫХ ВОД
В ПРИРОДЕ



ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЛЕНИНГРАД • 1969



2239

Ответственные редакторы

д-р геол.-минерал. наук Н. С. ТОКАРЕВ,
канд. геол.-минерал. наук В. И. МАНИХИН

В предлагаемой работе критически рассмотрены существующие схемы содообразования. На конкретных примерах разобраны случаи происхождения содовых вод в атмосфере, поверхностных водоемах, грунтовых и артезианских водоносных горизонтах. Особое внимание уделено генезису углекислых содовых минеральных вод (Боржоми, Поляна Квасова, Эссентуки и др.). Освещены также вопросы формирования содовых вод нефтяных месторождений и генезиса гидрохимической зоны вод содового типа.

Работа предназначена главным образом для гидрогеологов, гидрохимиков, геологов, географов и почвоведов, а также студентов соответствующих специальностей.

A critical review of knowledge about the formation of sodium carbonate is given. The origin of soda water in the atmosphere, basins, artesian aquifers, etc., is discussed. Much emphasis is placed on the genesis of sodium carbonate mineral waters, such as Borzhom mineral water, and others. The monograph is also concerned with the formation of soda water in oil fields and the genesis of soda water hydrochemical zone.

The publication is designed primarily to hydrogeologists, hydrochemists, geologists, geographers, pedologists, and also to students who take interest in this subject.

ВВЕДЕНИЕ

Рассматриваемые в книге содовые воды под разными наименованиями фигурируют в широко известных классификациях Пальмера (Palmer, 1911) — первый класс, М. Г. Валяшко (1939) — карбонатный тип, В. А. Сулина (1948а) — гидрокарбонатно-натриевый тип, О. А. Алекина (1946) — первый тип. И в других наиболее удачных химических классификациях, основанных на солевом составе, выделен класс или тип содовых вод. Таковы классификации А. Г. Бергмана (1952) и Ю. П. Никольской (1961). К сожалению, в гидрогеологической практике до сих пор преимущественно используются классификации, основанные только на принципе преобладающих ионов без учета соотношений между ионами (С. А. Щукарев, В. А. Приклонский и др.). Так как содовыми могут быть воды не только гидрокарбонатные натриевые (по преобладающим ионам), но и других наименований, то при характеристике состава вод на базе классификации Щукарева или Приклонского содовый тип обычно выпадает из поля зрения исследователя.

Если результаты анализа вод пересчитать в солевую форму по способу Фрезениуса, основанному на принципе растворимости солей, то к содовым будут отнесены воды, содержащие то или иное количество гидрокарбонатов натрия. Однако, не прибегая к пересчету в солевую форму, принадлежность вод к содовому типу определяют при помощи соотношений $\text{HCO}_3' > \text{Ca}'' + \text{Mg}''$ или $\text{Na} \cdot > \text{Cl}' + \text{SO}_4''$. Чем резче выражено это неравенство, тем больше содержится в воде соды и тем ярче проявляются ее щелочные свойства. Здесь уместно подчеркнуть, что не всегда воды, в которых преобладают ионы гидрокарбонатные и натрия, относятся к содовым. Например, воду такого состава (в % экв.): $\text{Na} \cdot$ 47; Mg'' 24; Ca'' 29; SO_4'' 24; Cl' 24; HCO_3' 52 по преобладающим ионам следует назвать по Щукареву, гидрокарбонатной кальциево-натриевой, т. е., казалось бы, что в ней преобладают гидрокарбонаты натрия и гидрокарбонаты кальция. Между тем доминирующими из солей в этой воде будут

гидрокарбонаты кальция и другие соли, а гидрокарбонатов натрия совсем нет, следовательно, данная вода не обладает свойствами содовых вод. На этом простом примере можно убедиться, что принцип химической классификации вод только по преобладающим ионам является недостаточным. Необходимо учитывать соотношения между ионами, дающими представление о солевом составе вод.

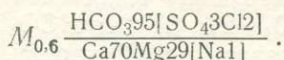
Строго говоря, в водных растворах солей нет, а присутствуют в основном ионы. Однако если обратиться к самим солям-минералам, формирующим главным образом ионный состав природных вод (галит, гипс, мирабилит, кальцит и др.), то и здесь мы обнаружим, по существу, те же самые ионы, располагающиеся в узлах кристаллических решеток названных минералов. В процессе растворения минералов первоначальное строго упорядоченное расположение ионов нарушается. Кроме того, происходит гидратация ионов, и в самом растворе ионы расположены некоординированно, находясь в динамическом состоянии. При обратном переходе солей из раствора в твердую фазу ионы снова выстраиваются в определенном порядке в соответствии с формой кристаллической решетки того или иного минерала.

Следует отметить, что, по расчетам С. А. Брусиловского (1963), в насыщенном растворе гипса при $t=5^\circ$ недиссоциированных молекул CaSO_4 в 2,5 раза больше, чем ионов Ca^{++} .

Ввиду сложности химического состава природных растворов мы во многих случаях не можем предугадать, какие соли и в каком порядке будут выпадать из данного раствора, так как на ход кристаллизации влияют температура и другие факторы. Поэтому наши пересчеты из ионной в солевую форму принято называть гипотетическими, хотя получающиеся при этом соли присутствуют в природе как объективная реальность. При оценке питьевых, лечебных, технических и других качеств воды полезно принимать во внимание не только абсолютное содержание отдельных ионов, но и предполагаемые ассоциации анионов с катионами (соли). Солевой состав позволяет лучше разобраться в свойствах вод, а также понять их генезис.

С этой точки зрения представляют интерес предусмотренные в классификации О. А. Алекина химические типы вод.

В практике часто приходится встречаться с формальным подходом к выделению типов вод, вследствие чего искажается представление о химической природе воды и делаются неправильные выводы. В качестве примера приведем следующий состав:



Такая пресная гидрокарбонатная магниевая-кальциевая вода по своему химическому облику должна принадлежать ко второму

типу. Но так как у данной воды $rCl' > rNa'$, ее относят к третьему типу, что правильно только с формальной стороны, а по существу неверно. Причина ошибки здесь чаще всего заключается в неточности анализа, поскольку содержание ионов Na' определяется преимущественно по разности. Но если даже приведенный результат анализа выполнен точно, за основу выделения типов вряд ли можно брать компоненты с очень низким относительным содержанием, как в данном случае. Ведь типичность воде могут придавать компоненты, присутствующие в заметных количествах.

К настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе накопились значительные материалы, свидетельствующие о широком распространении природных вод содового типа, а также почв, обогащенных содой. Наличие соды в почвах неблагоприятно сказывается на их физических свойствах в периоды увлажнения или высыхания. Даже небольшая концентрация соды в почве угнетающе действует на растение. Применение содовых вод для орошения может вызвать самое опасное содовое засоление почв. Поэтому в почвоведении изучению процессов содообразования уделяется особенно серьезное внимание. Н. И. Базилевич (1965) посвятила объемистую монографию геохимии почв содового засоления. В 1964 г. в Будапеште состоялся Международный симпозиум по проблеме содового засоления почв.

Довольно часто причиной содового засоления почв служат близко залегающие грунтовые воды содового типа. И, как ни странно, даже в новейшей литературе по мелиоративной гидрогеологии этот вопрос не получил какого-либо освещения (Кац, 1967).

Изучение содовых вод представляет интерес не только с точки зрения мелиорации. Воды рассматриваемого типа обладают особыми техническими свойствами. В частности, при питании паровых котлов этими водами большей частью не получается твердой накипи, и, казалось бы, применение содовых вод полезно как снижающее накипеобразование. Однако, по данным С. А. Дурова (1940), при смешении в паровозных котлах содовых вод с обычными жесткими водами вода легко вспенивается и может давать пенистый переброс больших масс воды в паропровод. Кроме того, высокая щелочность содовых вод вызывает разъедание медных частей паровых котлов (Дуров и Исхидаров, 1932). Присутствие гидрокарбонатов натрия в воде сказывается и на технологическом процессе в кожевенном производстве, на консервных фабриках и т. д.

Содовые воды обладают особыми физиологическими свойствами. У некоторых медиков на основании наблюдений выработалось убеждение, что чем мягче питьевая вода, тем чаще

встречается предрасположение к заболеваниям сердечно-сосудистой системы («Наука и религия», № 5, 1965, стр. 56).

Но, с другой стороны, углекислые содовые воды относятся к категории наиболее ценных минеральных вод (Боржом, Поляна Квасова и др.), используемых как для внутреннего, так и для наружного употребления.

Высокоминерализованные гидрокарбонатные натриевые рассолы представляют практический интерес для добычи соды. Источниками получения соды в древнем мире, так же как и в последующие эпохи, вплоть до начала XIX века, были содовые озера Египта и некоторых других стран и щелочно-содержащие растения, произрастающие по берегам Средиземного моря и Атлантического океана (Гессен, 1951). И в настоящее время сода добывается из самосадочных содовых озер (Кулундинское, Дорнинское).

Изучение содовых вод полезно и в геохимическом отношении. Миграционная способность в щелочной среде одних микрокомпонентов повышается (молибден, селен, мышьяк, фтор), а других, наоборот, падает. В содовых водах лучше растворяется и мигрирует кремнезем, легко мигрируют гумус и алюминий, образующий растворимые алюминаты натрия. Содовые воды способны извлекать из пород многие элементы и переотлагать их на участках, где создаются благоприятные условия для осаждения. Согласно представлениям А. И. Перельмана (1968), с содовым катагенезом связано формирование промышленных рудных тел ряда месторождений: осадочных медных руд типа медистых песчаников Джезказгана, Центрального и Северного Казахстана, Северной Киргизии, Донбасса. Минерализованные содовые воды служат косвенным поисковым признаком на месторождения нефти.

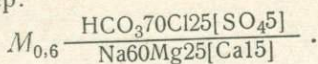
Автор этих строк неоднократно обращался к вопросам происхождения содовых вод (1946, 1956, 1958, 1960, 1961б, 1966). В предложенной работе данная проблема трактуется в более широком плане.

Несколько слов о терминологии. В гидрохимической литературе наблюдается разноречивость. Одна и та же вода разными исследователями называется по-разному. При составлении химического названия воды мы будем придерживаться следующего правила: основное прилагательное писать полностью, а прилагательное, указывающее на второстепенное свойство предмета — сокращенно. Если в химическом составе воды преобладают хлоридный и сульфатный анионы, причем сульфатного больше, чем хлоридного, то воду будем называть хлоридно-сульфатной, а не сульфатно-хлоридной.

Систематизация вод ведется на основе классификации Алека. В то же время для сокращенной записи состава воды использована формула Курлова ввиду ее наглядности. В формуле

главные ионы отделены от второстепенных скобками. Главными считаются ионы, содержание которых равно или более 25% экв. при условии, что сумма анионов принимается за 100% и сумма катионов за 100%.

Приведем пример:



Это — вода хлоридно-гидрокарбонатная магниевонариевая, первого (содового) типа.

Для графического изображения химического состава вод применен график, представляющий комбинацию двух треугольников с двумя квадратами, принцип составления которого изложен в статье автора (1961) и учебном пособии (Посохов, 1965). Если воды относятся к первому или второму типу, достаточно ограничиться одним квадратом (см. рис. 1, 2, 3, 4). Каждый результат химического анализа изображается тремя точками, причем точка на квадрате является сопряженной с точками на треугольниках. На треугольниках показаны классы и группы, на квадратах — типы. Принцип нанесения точек на треугольник обычный. Для нахождения точки, определяющей тип, следует точки катионного и анионного состава той или иной воды спроектировать на соответствующий квадрат, тогда точка пересечения проекции укажет принадлежность воды к определенному типу. По положению точки можно судить также о «чистоте» типа, что имеет генетическое и практическое значение.

Для отражения минерализации вод на графике имеется специальная шкала, которая не является стандартной, а видоизменяется в зависимости от желания выделить воды тех или иных градаций минерализации.

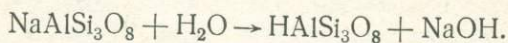
Глава I

ТЕОРИИ И ГИПОТЕЗЫ СОДООБРАЗОВАНИЯ

Существует несколько теорий содообразования в природе, к ним относятся геологическая, биологическая и ряд физико-химических. Согласно первой теории, содовые воды формируются при выветривании содержащих натрий массивно-кристаллических и осадочных пород. При этом анионы HCO_3' , возникая путем растворения в воде CO_2 , имеют главным образом биохимическое и частично воздушное происхождение. Появление ионов натрия в сочетании с HCO_3' наблюдается при выветривании натриевых плагиоклазов, полимиктовых песчаных отложений, аркозовых песков и других пород подобного состава. В условиях засушливого климата содовые воды, аккумулируясь в бессточных впадинах, концентрируются до стадии насыщения, в результате чего формируются содовые самосадочные озера (Кулундинская и Барабинская степи).

Основоположителем изложенной теории следует считать известного геохимика Кларка (Clarke, 1924), объяснившего содовый состав оз. Уокер-Лейк выветриванием магматических пород. Данная теория была принята в СССР некоторыми почвоведом, гидрохимиками, геологами и гидрогеологами. Автором данной работы генетическая связь содовых вод с натрийсодержащими изверженными породами была прослежена на большом фактическом региональном материале (1956, 1960, 1961б, 1966).

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 водородных ионов и усиливает гидролитическое разложение. При замещении происходит образование алюмокремневых кислот и освобождение гидроокисей щелочных или щелочноземельных металлов. Например, гидролиз альбита можно изобразить так:



Получившийся NaOH сразу же соединяется с углекислотой, давая соду ($\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$). В результате этого явления возникают воды первого (содового) типа.

Процессы выветривания ускоряются влиянием растительности, извлекающей из почв и коренных пород огромные массы питательных веществ, в основном Ca^{++} и Mg^{++} . Корневая система вырабатывает ионы водорода. Все это сдвигает щелочно-кислотное равновесие фильтрующихся грунтовых вод в сторону снижения pH и повышает их агрессивность. Примитивные растения генерируют исключительно высокие концентрации ионов водорода и способны снижать pH инфильтрационных вод до 2—3,5 (Колодяжная, 1968).

По мнению Н. И. Базилевич (1965), для образования и накопления в растворах соды при выветривании или почвообразовании исходный состав пород не имеет существенного значения. В любом случае при наличии в породах минералов, содержащих Na^+ , будет происходить относительное накопление в растворах Na^+ преимущественно в гидрокарбонатной форме, что, по автору, объясняется различной энергией поглощения Ca^{++} , Mg^{++} и Na^+ . Согласно проведенным Базилевич опытам, из слабых гидрокарбонатных растворов поглощалось коллоидами Ca^{++} 84—93% исходного его содержания, Mg^{++} — до 35—90%, а Na^+ — не более 9%. Из более концентрированных растворов доля поглощенного Na^+ также оказалась весьма небольшой: 3—5%; Ca^{++} поглощалось 73—89%; Mg^{++} — 47—65%.

В магматических породах в тех или иных количествах содержатся Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ . Все эти элементы освобождаются при физико-химическом выветривании и поступают в воду, но миграционная способность их в водной среде неодинакова. Калий, будучи биологически активным компонентом, извлекается из воды растениями, и, кроме того, он участвует в кристаллической структуре вторичных глинистых минералов — продуктов выветривания. В последних присутствуют коллоидные частицы глинезема и кремнезема, несущие отрицательные заряды. Вследствие избирательного поглощения катионов, особенно четко показанного опытами Базилевич, можно думать, что в водах современной коры выветривания изверженных пород создаются условия для накопления ионов Na^+ и образования содового типа.

Однако наши наблюдения (1947, 1960, 1961) над распространением содовых вод в области развития изверженных пород (Центральный Казахстан, северные цепи Тянь-Шаня, Алтай) и данные по другим районам не подтверждают этого вывода. Трещинные воды изверженных пород имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциевый состав второго типа. Воды же первого типа и тем более ярко выраженные содовые воды имеют локальное распространение; благоприятная обстановка для их

образования создается только в массивах так называемых щелочных гранитов, богатых натриевыми полевыми шпатами.

Наиболее же распространенным типом гранитов является щелочноземельный, с которым как раз связаны типичные гидрокарбонатные кальциевые воды. Следовательно, в коре выветривания изверженных пород миграционные преимущества натрия не реализуются ввиду ограниченной емкости поглощения у продуктов выветривания. При выветривании освобождается обычно больше Ca^{++} , который почти беспрепятственно мигрирует с водой. Ионы Na^{+} находятся в ассоциации с Cl^{-} и SO_4^{--} , причем $\text{Na}^{+} < \text{Cl}^{-} + \text{SO}_4^{--}$. Все это говорит о том, что нельзя безоговорочно переносить данные экспериментов на природные условия. Почти всюду наблюдаемое преобладание в пресных водах гидрокарбонатов кальция обусловлено еще и тем, что Ca^{++} в большей степени, чем Mg^{++} и Na^{+} , входит в состав живого вещества. После разложения растительных остатков он поступает в воду в значительных количествах.

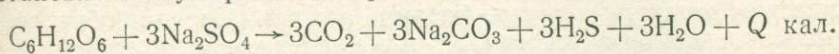
Содовые воды формируются также в песчаниках, песках, конгломератах, представляющих собой продукт разрушения изверженных пород соответствующего минерального состава. Хотя перечисленные породы практически нерастворимы, тем не менее они накладывают определенный отпечаток на содержащую свободную углекислоту слабоминерализованную воду, поступающую в них непосредственно из атмосферы. Так, например, в зависимости от характера полевошпатовых зерен химический тип воды будет первым (альбит) или вторым (анортит).

Согласно биогенной теории, сода образуется при минерализации растительных остатков (Вильямс, 1926; Исаченко, 1934). Однако изучение зольного состава растений (Базилевич, 1965) позволяет сделать вывод, что образование соды возможно при разложении только некоторых растений степной и пустынной зон. В степной зоне к таким растениям относятся камфоросма, бассия, полынь натронная и черная, в периоды весенней вегетации — волоснец, некоторые осоки; в пустынной — бюргун, отчасти ульдрук, черный саксаул. Как сообщает Базилевич, в золе зеленых частей этих видов накопление Na^{+} не компенсируется содержанием Cl , S , P . При минерализации опада этих растений избыток Na^{+} будет связываться с HCO_3^{-} , образуя соду.

По данным В. М. Боровского (1965), среди глинистых древнеаллювиальных пустынных равнин с такыровидными почвами отдельными участками под покровом галофитов (саксаул, анабазис) встречаются солонцевато-солончаковые карбонатные такыровидные почвы с повышенной щелочностью (рН около 9). Солонцеватость этих почв и их повышенную щелочность упомянутый автор объясняет присутствием в верхних горизонтах небольших количеств соды, которая образуется в результате минерализации опада галофитов, в составе золы которых более 4%

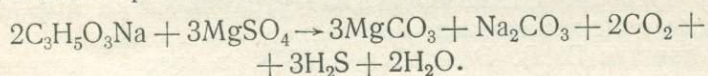
сода. Описанные явления имеют узколокальное распространение, и роль их в содообразовании весьма ограничена.

Биологическим, или, пожалуй, точнее, биохимическим, следует считать генезис соды в результате процессов десульфатизации, происходящих под воздействием сульфатовосстанавливающих 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:



При десульфатизации вода обогащается H_2S и CO_2 ; в ней понижается содержание SO_4^{--} и появляется сода, при этом второй тип превращается в первый.

Если десульфатизации подвергаются сульфатные кальциевые или магниевые воды, то сода не образуется, поскольку в воде отсутствует Na . Прежние представления о механизме десульфатизационного процесса основывались на схеме Ван-Дельдена:



Предполагалось, что натрий находится в органическом веществе. В действительности этот элемент не аккумулируется микроорганизмами.

Если же в водном растворе, кроме Na_2SO_4 , присутствуют еще сульфаты кальция и магния, то появление соды возможно только после выпадения в осадок основной массы ионов Ca^{++} и Mg^{++} . В данном случае процесс десульфатизации будет сопровождаться образованием карбонатов (кальцита, магнезита, доломита) и резким уменьшением минерализации исходной воды.

Наиболее интенсивно процессы десульфатизации протекают в анаэробной среде в присутствии органического вещества. Такая обстановка как раз и создается в глубинных пластовых водах артезианских бассейнов; особенно благоприятные условия для десульфатизации имеются в гидрогеологически закрытых структурах. Поэтому одним из распространенных типов нефтяных вод является содовый. В солевом составе этих вод доминируют хлориды и гидрокарбонаты натрия. По преобладающим же ионам их правильнее назвать хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми (соляно-щелочными).

Образование содового типа вод путем биохимической десульфатизации возможно также в верхних, в том числе и в грунтовом, водоносных горизонтах, именно на тех их участках, где породы битуминозные, а водообмен крайне замедлен. Существенное значение при этом имеет подвергающийся десульфатизации первоначальный состав подземных вод.

Содообразование в почвах в ряде случаев может быть также отнесено за счет жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Анаэробные условия, периодически возникающие в почвах, вызывают образование соды по реакции десульфатизации. Особенно большое значение этим реакциям придавал И. Н. Антипов-Каратаев (1953), объясняя генезис луговых солонцов—солончаков черноземной зоны именно таким способом.

Определенную роль процессы десульфатизации играют в образовании и накоплении соды в озерах и болотах, богатых органическим веществом и сульфатами натрия. Средой обитания микроорганизмов здесь служат илы, содержащие органическое вещество. В иловых растворах озер интенсивно протекают процессы биохимической десульфатизации, с которыми связано образование сернистых соединений и гидрокарбонатов и выделение CO_2 . Возникающие в результате сульфатредукции ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} вместе с Na^+ диффундируют из иловых растворов в озерную воду или рассол, изменяют их химический состав в сторону «ощелачивания». Накопление в водных растворах ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} приводит к изменению концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} , выпадающих в виде карбонатов.

По данным В. В. Эпштейна (1955), в составе постоянных твердых фаз илов щелочных материковых озер всегда находятся карбонаты магния. Этот факт может служить косвенным доказательством того, что магний вышел из рапы вследствие ее нарастающей щелочности.

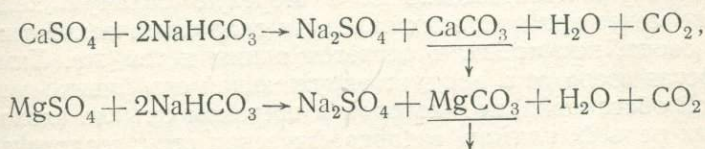
В. В. Эпштейн придает ведущее значение характеризующему процессу в метаморфизации соляных материковых озер. По наблюдениям этого автора, сульфатредукция в иловых растворах усиливается в периоды опреснения озер. Так, 1941—1951 гг. в Зауралье и Западной Сибири ознаменовались повышением уровня всех озер и подъемом уровня грунтовых вод. Но, несмотря на падение минерализации, абсолютное значение щелочности почти не изменилось в наблюдаемых озерах. Произведенные для озер глауберового и щелочного типа вычисления показали, что прирост относительной щелочности (в % экв.) оказался выше прироста Ca^{2+} и Mg^{2+} , т. е., как подчеркивает Эпштейн, налицо «факт необратимой метаморфизации» в сторону ощелачивания.

Несомненно, опреснение озер вызывает перестройку ионного состава и стимулирует явления метаморфизации. В связи с этим встает один из кардинальных и дискуссионных вопросов генетической гидрохимии, может ли эта «необратимая метаморфизация» зайти так далеко, что изменится гидрохимический тип соляного озера, например сульфатное озеро трансформируется в содовое.

К сожалению, мы до сих пор не располагаем данными непосредственных наблюдений над превращением одних типов соля-

ных озер в другие. Схемы метаморфизации соляных озер рисуются чисто абстрактно, без приведения конкретных примеров, иллюстрирующих эти превращения. Следовательно, решить данный вопрос представляется возможным только косвенным путем, основываясь на наблюдаемой в природе определенной закономерности в размещении химических типов озер. Необходимо подчеркнуть, что явления десульфатизации в той или иной мере совершаются почти во всех бессточных и полупроточных озерах. На дне минеральных озер покоится обычно устойчивый слой черного богатого FeS ила, пахнущего сероводородом. Вскрываемая шурфами донная рапа, как правило, издает запах H_2S . Все это свидетельствует о непрекращающейся сульфатредукции.

Последовательно рассуждая, надо допустить, что любое озеро переживает какую-то стадию метаморфизации, и на конечной стадии своей эволюции оно должно существенно отличаться по составу солевой массы от начальных стадий. В частности, минеральное сульфатное натриевое озеро вследствие биохимической десульфатизации неизбежно должно трансформироваться в содовое. Тем не менее натурные данные не подтверждают этого вывода. На обширной территории Казахстана много сульфатных озер, но среди них нет содовых (Посохов, 1955). За период существования озера в составе его соляной массы, конечно, происходят существенные изменения, но гидрохимический тип озера чаще всего сохраняется. В ходе опреснения одновременно с усилением бактериальной деятельности усиливается и приток в озеро сульфатных солей, в том числе антагонистов соды — сульфатов кальция и магния. Течение реакций:



будет лимитировать процесс ошелачивания озера.

В ходе же засоления водно-солевое питание озера резко ухудшается, но увеличение минерализации воды угнетающе действует на деятельность бактерий, что приводит к прекращению сульфатредукции.

Динамика десульфатизационного процесса экспериментально изучалась А. Д. Пельшем (1937) на одном из заливов Кара-Богаз-Гола. Он пришел к заключению, что процесс биохимической десульфатизации на исследованном им объекте практически замер вследствие высокой концентрации илового раствора. Этот процесс, вероятно, проявлялся на первой стадии жизни Кара-Богаз-Гола, когда соленость этого водоема была значительно ниже.

Так как H_2S все же улетучивается в атмосферу, можно логически допустить систематическую потерю $\text{SO}_4^{''}$ и существование направленного процесса обессульфачивания озера. Однако необходимо учесть возможность течения обратного процесса — окисления H_2S серобактериями (сульфофикация). Этот процесс заключается в окислении сероводорода до серы и серной кислоты и появлении ионов $\text{SO}_4^{''}$ в воде. Таким образом, оба процесса — восстановление $\text{SO}_4^{''}$ и окисление H_2S в какой-то степени компенсируют друг друга, и круговорот серы носит как-бы замкнутый характер. Окисление H_2S , очевидно, совершается не в иле, а на поверхности донных отложений или в толще рапы, где создается аэробная среда.

Оба рассмотренные процесса в конечном счете должны сопровождаться некоторыми преобразованиями соляной массы озера. Вследствие появления кислых продуктов сульфатредукции (H_2S , CO_2) pH среды первоначально сдвигается в сторону кислой, что способствует переходу карбонатов кальция в мобильную форму $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. В дальнейшем мыслимо течение реакции обмена между $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и MgSO_4 с образованием CaSO_4 , выпадающим при достижении насыщения в осадок. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, диффундируя в рапу и теряя CO_2 , даст MgCO_3 , также поступающий в осадок.

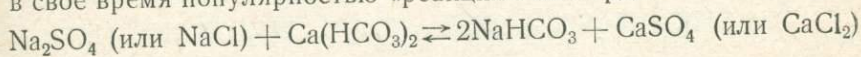
В минеральном озере совершаются циклические изменения, связанные с сезонами года (выпадение и растворение солей). Происходят также изменения в многолетнем разрезе, сопряженные с периодическими колебаниями климата (усыхание или обводнение озер). Последние могут вызвать полное высыхание отдельных озер и превращение их в мертвую соляную залежь. И тем не менее при всех этих явлениях гидрохимический тип соляного озера, как правило, остается одним и тем же. Химический состав озера есть продукт окружающей его физико-географической обстановки, под которой в широком смысле слова понимается рельеф, климат, гидрографическая сеть, геологическое строение и гидрогеологические условия. Только изменение физико-географической обстановки может повлечь за собой исчезновение существовавших и появление новых гидрохимических типов.

В то же время образование пресных содовых озер в ряде случаев может быть отнесено за счет процессов сульфатредукции. Такого рода озера зафиксированы в дельте р. Или (Посохов, 1946; Тарасов, 1961). Химический состав этих озер сформировался путем биогенной метаморфизации питающей их илийской воды, являющейся гидрокарбонатной кальциевой второго типа с высоким содержанием $\text{SO}_4^{''}$ и Na. Десульфатизация наиболее активно протекает в полупроточных и бессточных мелководных озерах, густо поросших камышом. Содовый тип в таких случаях обычно выражен не ярко.

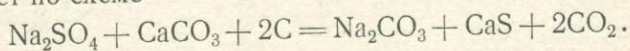
Согласно С. Е. Бызгу (1964), в некоторых водоемах Молдавии вследствие спуска в них промышленных сточных вод сахарных заводов, особенно в зимнее время, возникает сульфатредукция и происходит смена сульфатного класса озерной воды на гидрокарбонатный. Подобные явления были обнаружены как в прудах, так и в малых водохранилищах и оказались причиной поголовной гибели рыб в этих водоемах.

Познакомимся теперь с физико-химическими теориями формирования содовых вод.

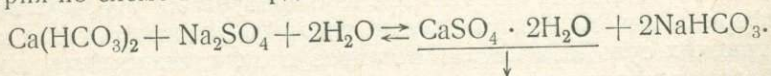
В 1799 г. французами была организована первая экспедиция по изучению «натронных» озер Египта. Ее участник К. Бертолле (1933) высказал мысль, что сода обязана своим происхождением обменному разложению углекислокальциевой соли с хлористым или сернокислым натрием, причем отметил, что эта реакция протекает главным образом при наличии глинистой влажной почвы. Указанный способ образования соды много лет спустя был экспериментально подтвержден Гильгардом (Hilgard, 1892). Согласно этому исследователю, сода может образоваться при взаимодействии растворов сернокислого или хлористого натрия с карбонатом кальция в условиях избытка углекислоты. В результате этого взаимодействия получается труднорастворимый гипс, который выпадает в осадок, а раствор обогащается содой. Так зародилась теория образования соды путем взаимодействия нейтральных солей, в основу которой положена пользовавшееся в свое время популярностью «реакция Гильгарда»



Изложенное представление о генезисе природной соды находило известное подкрепление в практиковавшемся тогда способе получения искусственной соды — способе Леблана. По этому способу сульфат натрия смешивают с мелом или известняком и углем и нагревают до температуры 950—1000°. Реакция протекает по схеме



Б. А. Ронкин (1933), В. А. Ковда (1946), А. Г. Бетехтин (1950) и др. считали возможным образование соды в природе путем обменного разложения двууглекислого и сернокислого натрия по схеме Гильгарда

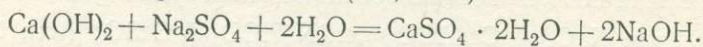


Согласно Н. И. Базилевич (1965), в почвах и озерах Барабинской степи, богатых органическими остатками, продуцирующими при разложении CO_2 , реакция Гильгарда может иметь некоторое значение для образования соды.

Как пишет В. М. Боровский (1965), в сазовой полосе предгорной равнины Северного Тянь-Шаня в летнее время господствуют высокие температуры. Выклинивающиеся здесь грунтовые воды нагреваются, гидрокарбонат кальция частично выпадает из раствора, образуя в сазовых почвах мощные известковистые горизонты. В результате обменных реакций между нейтральными солями натрия и углекислой известью, по Гильгарду, химический состав грунтовых вод в сазовой полосе резко изменяется. Воды становятся щелочными, содовыми, а по пути их следования в пролювии остается диффузно распыленный мелкокристаллический гипс как результат протекавших реакций обмена. К сожалению, Боровский не дал в своей статье результатов анализа содовых вод, и поэтому приводимые им сведения нуждаются в проверке.

Дело в том, что самопроизвольный переход менее растворимого вещества в более растворимое противоречит законам термодинамики. Чтобы это все же происходило, должен быть некоторый вторичный процесс, компенсирующий отрицательную работу подобного перехода. В качестве такового, по-видимому, можно назвать испарение, так как, по Гильгарду, образование соды мыслимо в аридных условиях.

В аналогичной обстановке, вероятно, проявляется агрессивное действие сульфатных натриевых вод на бетон, которое сопровождается новообразованием гипса в порах бетона. Это взаимодействие изображается так (Ли, 1961):



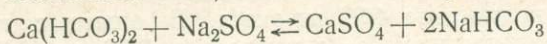
Тем не менее имеется ряд исследований по растворимости карбоната кальция в водных растворах сульфата натрия при температуре 16—18, 28—30, 100, 188 и 207°, доказывающих, что появление твердых фаз и образование соды при этом не отмечается.

Для внесения ясности в вопрос о возможности образования соды в природе по реакции Гильгарда Ю. П. Никольская и И. А. Мошкина (1958) экспериментально изучали растворимость CaCO_3 и $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах Na_2SO_4 при различных парциальных давлениях CO_2 . Результаты их исследований сводятся к следующему:

1. При взаимодействии карбоната кальция с водными растворами сернокислого натрия при температуре 25° $P_{\text{CO}_2} \approx 0$ в атмосфере обычного воздуха новых твердых фаз ни при каких концентрациях сульфата натрия не образуется, и, стало быть, получить соду при этих условиях невозможно.

2. При взаимодействии указанных веществ в атмосфере двуокиси углерода при концентрации сульфата натрия не ниже 1% в системе имеется гипс при одновременном содержании в растворе бикарбоната натрия. Это обстоятельство говорит о некото-

рой (очень незначительной) возможности протекания реакции



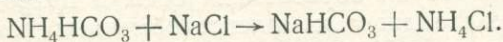
при этих условиях слева направо.

3. Введение соли магния смещает реакцию влево (при $P_{\text{CO}_2} \approx 1$ атм.), из осадка исчезает гипс, а из раствора — гидрокарбонаты натрия.

В связи с тем что соли магния повсеместно распространены в природных водах и карбонат магния всегда сопровождает карбонат кальция, Никольская и Мошкина пришли к заключению, что формирование соды в поверхностных и грунтовых водах путем взаимодействия карбонатов кальция и магния с водными растворами сульфата натрия очень маловероятно.

Очень близка к изложенной теория образования соды путем избирательного поглощения ионов Ca^{++} и SO_4^{--} из растворов. Основовоположником ее следует считать П. Меликова (1896), экспериментально показавшего, что в присутствии коллоидов образуется сода: а) из хлористого натрия при действии на него углекислым аммонием или двууглекислым кальцием; б) из сернатриевой соли при действии углекислым аммонием или двууглекислым кальцием. Меликов брал слабые растворы этих солей, причем получающийся в результате реакции CaCl_2 или CaSO_4 выводился из круга действия адсорбционной способностью коллоидов, вследствие чего реакция носила необратимый характер. Таким образом, в среде, богатой коллоидами и органическим веществом (при разложении которого образуются карбонаты аммония и CO_2), в растворах, содержащих нейтральные соли, может образовываться сода.

Любопытно отметить, что предложенное Меликовым объяснение генезиса соды в природе напоминает современный заводской способ получения соды по методу Сольве. Принцип последнего заключается в том, что гидрокарбонат аммония реагирует с поваренной солью и образуется гидрокарбонат натрия и хлористый аммоний

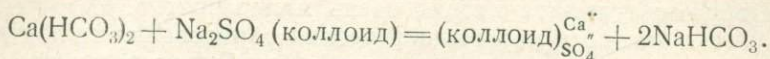


Из двух солей, образовавшихся при этой реакции, наименее растворим NaHCO_3 . Он выпадает в виде кристаллического осадка и при прокаливании превращается в кальцинированную соду (Na_2CO_3).

Уже в наше время С. А. Дуровым и Н. И. Перовой (1960) была поставлена серия опытов по выяснению роли адсорбции ионов Ca^{++} и SO_4^{--} в явлениях содообразования. В качестве адсорбентов служили гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также образцы краснотема. Как можно видеть из таблицы, помещенной в статье названных авторов, в опыте с гидроокисью железа содержание в растворе Ca^{++} уменьшилось

с 6,8 до 4,49 мг-экв/л, $\text{SO}_4^{''}$ — с 8,58 до 3,59 мг-экв/л и появился NaHCO_3 в количестве 4,99 мг-экв/л. В опыте с гидроокисью алюминия содержание Ca^+ снизилось с 7,56 до 6,76 мг-экв/л, а $\text{SO}_4^{''}$ — с 8,58 до 3,16 мг-экв/л и появилась сода в количестве 5,46 мг-экв/л. Значение pH в результате опытов увеличилось примерно с 6,5 до 7,5. В опытах с красnozемом адсорбция $\text{SO}_4^{''}$ не наблюдалась, что авторы объяснили старением коллоидных форм гидроокиси железа и алюминия, входящих в состав красnozема и переходом их в кристаллическую форму.

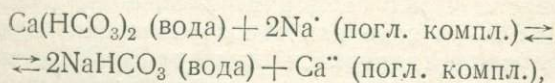
Основываясь на этих опытах, Дуров полагает, что происхождение содовых грунтовых вод можно объяснить течением следующей реакции:



И наконец, Базилевич (1965) были поставлены опыты с целью проверки возможности образования соды указанным путем. Эти опыты показали, что очень небольшие количества соды могут образоваться при избирательном поглощении Ca^+ и $\text{SO}_4^{''}$ органическими и минеральными коллоидами из растворов смесей солей, содержащих гидрокарбонаты кальция. По мнению Базилевич, этот путь образования соды наряду с другими также может иметь значение в Барабе. Ему должно способствовать богатство третичных пород полуторными окислами, унаследованными от субтропической фазы почвообразования.

Изложенный способ содообразования, несмотря на многократную экспериментальную проверку, в природных условиях все же не может иметь реального значения. Во-первых, коллоиды, способные адсорбировать анионы, за исключением тропиков, встречаются очень редко. Во-вторых, указанная выше реакция обратима и весьма кратковременна ввиду ограниченной способности коллоидов к поглощению. При многократности водообмена адсорбционные процессы быстро затухают.

Следующая теория образования соды в природе путем вытеснения из коллоидного комплекса обменных ионов Na^+ была экспериментально обоснована К. К. Гедройцем (1955) еще в 1912 г. Засоленные почвы и породы в ходе выщелачивания сначала освобождаются от легкорастворимых солей; при движении гидрокарбонатных кальциевых вод по таким выщелоченным грунтам, содержащим поглощенный натрий, протекает реакция катионного обмена



в результате которой формируются содовые воды. Na^+ может также вытесняться H^+ , образующимся при диссоциации угольной

кислоты; в этом случае в воде появляется сода. Если в водоносном горизонте, содержащем достаточное количество поглощенного натрия, фильтруются воды смешанного ионного состава второго типа, содержащие гидрокарбонаты кальция и магния, то также возможно течение обменных реакций и метаморфизация воды из второго типа в первый.

Гидрохимии и особенно гидрогеологи очень часто привлекают реакцию Гедройца для объяснения генезиса содовых вод. При этом нередко опускается из вида обратимость данной реакции и то, что она может быть результативной в породах и почвах с высокой емкостью поглощения, т. е. существенно глинистых. А такие породы и почвы характеризуются низкими фильтрационными свойствами. Водопроницаемые же породы обладают незначительной емкостью. Следовательно, в водоносных горизонтах рассматриваемая реакция может дать эффект в самые первые циклы водообмена. По мере круговорота воды в породах ввиду расходования обменного натрия будет все меньше получаться соды и постепенно наступает равновесие. Образование содовых вод путем катионного обмена возможно в каком-то ограниченном промежутке времени, и чем быстрее движется вода, чем беднее поглощенный комплекс, тем короче этот промежуток. Правда, при очень низких скоростях движения, обуславливаемых малыми гидравлическими уклонами и плохими фильтрационными свойствами горных пород, рассматриваемый процесс может охватывать длительные периоды времени.

Конечно, в коре выветривания горных пород резервы обменного натрия пополняются путем перехода его из необменного состояния в обменное (Посохов, 1969). Однако скорость этого процесса по сравнению со скоростью реакций катионного обмена неизмеримо мала.

В каких же природных условиях образование соды надлежит относить именно за счет адсорбционных процессов? Благоприятная обстановка для течения реакции Гедройца создается на орошаемых массивах при их рассолении. Появление здесь соды в воде можно рассматривать как индикатор процесса рассоления. При засолении грунтовых вод орошаемых массивов вследствие роста концентрации Na^+ будет наблюдаться регенерация поглощенного комплекса грунтов, похожая на регенерацию раствором хлористого натрия искусственных натрий-катионитов, использованных для смягчения жестких вод.

Аналогичные явления могут развиваться в грунтовых водах в естественных условиях при периодических колебаниях климата. Во влажные годы на хорошо дренированных участках возможно зарождение вод первого типа. 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

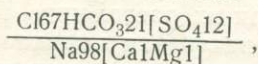
и жидкой фазах. Эти соли в настоящее время перераспределяются под воздействием поверхностного и подземного стока. На одних участках здесь идет рассоление, а на других — интенсивное засоление.

Подобные гидрохимические процессы совершаются теперь в Прикаспийской низменности. Произведенная нами обработка результатов анализа 1560 проб грунтовых вод Западного Прикаспия (Посохов, Гордеев, 1962) показала, что 20,5% исследованных проб содержит воды первого типа. Наиболее интенсивно вынос солей осуществляется по склонам понижений, под днищами которых образовались линзы пресных и солоноватых вод. В этих условиях формируются воды первого и часто второго типов. Образование содовых вод на участках интенсивного выщелачивания и промыва обязано течению реакции Гедройца. Очевидно, содообразование по этой реакции протекает интенсивно, поскольку в линзах Прикаспийской низменности встречаются воды, содержащие 80—90% экв. гидрокарбонатов натрия.

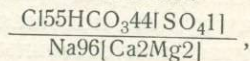
Как пример появления содовых вод в результате опреснения водоносного горизонта укажем на гидрохимическую аномалию, зафиксированную В. Н. Корценштейном (1960) в палеоценовых отложениях газоносной провинции Центрального Предкавказья. Минерализация вод аномалии в 4—5 раз меньше минерализации окружающих аномалию фоновых хлоридных натриевых вод (300—500 мг-экв/л). Аномалия приурочена к наиболее приподнятой части Ставропольского поднятия. Упомянутый автор ничего не сообщает об особенностях химического состава вод выявленной им аномалии. Он только отмечает обильный приток слабоминерализованных вод в некоторых скважинах из палеоценовых отложений.

Приведем химические формулы этих вод по данным Корценштейна:

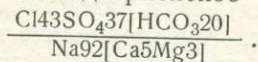
структурное поднятие Сенгилеевское



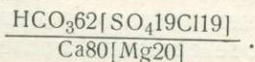
структурное поднятие Убеженское



структурное поднятие Надзорненское



Невинномысский канал из р. Кубани в 50 м от буровой скважины в Надзорненском



Минерализация вод дана Корценштейном в мг-экв/л, и поэтому мы ее не приводим в формулах. Содовый тип выражен достаточно ярко. О причинах появления аномалий высказаны две точки зрения. Согласно одной, происходит подток пресных вод из нижних горизонтов по зоне разлома. По мнению других, источником опреснения вод палеоценовых отложений является р. Кубань. Нам неизвестен химический состав вод нижних горизонтов. Вода же р. Кубани является гидрокарбонатной кальциевой (или магниевое-кальциевой) второго типа. Опреснению речными водами должен сопутствовать катионный обмен Ca^{++} и Mg^{++} воды на Na^{+} породы, в результате чего может появиться сода. Поэтому второй вариант представляется вполне правдоподобным.

В глубокозалегающих водоносных горизонтах появление содовых вод может быть обусловлено тоже процессами рассоления, вызванными увлажнением климата в области питания. Если в артезианском пласте движется по направлению к области разгрузки масса соленых хлоридных натриевых вод, а за ней из области питания поступает масса пресных гидрокарбонатных кальциевых вод, то при наличии в водовмещающих породах поглощающего комплекса создаются условия для реализации реакции Гедройца. Будучи в равновесии с хлоридными натриевыми водами поглощенный комплекс пород станет существенно натриевым, и в результате обменной реакции с пресными кальциевыми водами появится сода.

В роли естественного смягчителя нередко выступает глауконит, поскольку во многих артезианских бассейнах отмечается парагенезис содовых вод с глауконитовыми песками.

Тектонические поднятия областей питания артезианских бассейнов стимулируют водообмен и способствуют общему рассолению водоносных горизонтов, при этом воды морского генезиса обычно замещаются атмосферными континентальными пресными водами. На последнем этапе многократного водообмена вполне допустимо в соответствующей обстановке формирование вод содового типа. 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 гидрохимических зон.

Из изложенного можно прийти к заключению, что подземные воды чутко реагируют на ритм геологических явлений, и появление соды в воде знаменует определенную направленность этих явлений.

От описанных обменно адсорбционных процессов важно отличать другого рода обменные явления между водой и горной породой, захватывающие более глубоко кристаллическое вещество (абсорбция), в которых главную роль играют ионы

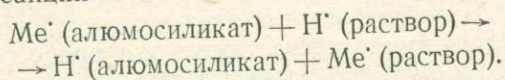
водорода. Интенсивность последних определяется не содержанием коллоидов, которые могут вообще отсутствовать в породах, а от концентрации H^+ в воде и других факторов. Эти обменные процессы обуславливают не только метаморфизацию химического состава воды, но и глубокие преобразования в минеральном составе самой водоносной породы. Сущность их заключается в том, что ионы водорода, обладая наименьшими по сравнению с другими катионами размерами, внедряются в кристаллическую решетку минералов и вытесняют из нее Ca^{++} , Mg^{++} и Na^+ . Подобные явления, как уже говорилось, происходят в верхней зоне коры выветривания, но могут иметь место и в более глубоких горизонтах.

Характеризуемый процесс часто называют выщелачиванием алюмосиликатов, в отличие от процесса растворения, при котором кристалл разрушается полностью. В результате же выщелачивания алюмосиликатов происходит перестройка структуры кристаллической решетки и образование новых минералов. А между тем в общепринятом смысле этот термин в данном случае не совсем подходит, так как в геологии под выщелачиванием понимается вымывание водой из горной породы какого-либо твердого, но растворяющегося в жидкости вещества (Геологический словарь, 1955). Алюмосиликаты и, в частности, гранитоиды целиком состоят из практически нерастворимых минералов. Существует и другое толкование выщелачивания как извлечения водой из минерала какого-либо элемента без нарушения кристаллической решетки минерала (И. Е. Старик). Очевидно, только в таком понимании можно употреблять термин «выщелачивание» по отношению к алюмосиликатным породам.

Механизм выщелачивания изучался Ю. А. Шмидтом (1954). Он считает, что при взаимодействии алюмосиликатов с водой ионы металлов обмениваются на ионы водорода на границе фаз обмена. Наряду с выщелачиванием в какой-то степени идет растворение, обычно происходящее на поверхности кристалла, которая в химическом отношении является наиболее активной, так как внешние связи ионов на сколе скомпенсированы менее удовлетворительно, чем внутренние. В кислой среде при большой скорости перехода ионов металла скорость перехода в раствор кремневой кислоты очень мала. При понижении концентрации ионов водорода ускоряется растворение кремневой кислоты при меньшей скорости перехода в раствор ионов металла.

В кислой среде имеет место интенсивный обмен ионов водорода на металлические ионы из твердой фазы, при этом на поверхности раздела фаз образуется защитная кремнекислородная пленка. Для осуществления реакции в таких условиях ионам металла необходимо продиффундировать через образовавшуюся пленку, что значительно замедляет весь процесс выщелачивания. По данным Корренса и Энгельгардта (цитирую по Шмидту),

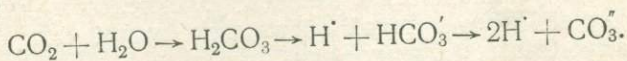
толщина образующейся пленки может достигать 0,07 м и в значительной степени зависит от pH раствора. Удаление пленки вновь ускоряет процесс. В природе такое удаление происходит при растрескивании породы и ее растирании. Следовательно, в коре выветривания, где породы подвергаются разрушению и раздроблению, создаются наиболее благоприятные условия для протекания реакции



Согласно О. А. Алекину и Г. Н. Даниловой (1966), количественная сторона рассматриваемого процесса определяется: 1) степенью измельчения породы и соотношением между ее весом и объемом воды, соприкасающейся с ней; 2) временем взаимодействия воды с породой и степенью «свежести» поверхности последней; 3) величиной pH, при понижении которой (под действием CO_2 , H_2SO_4 и гумусовых кислот) скорость процесса увеличивается.

Благоприятная обстановка для реализации рассматриваемого процесса создается, по-видимому, также в зонах тектонических разломов, где горные породы подверглись разрушению и кристаллические решетки минералов имеют «рыхлую структуру» (Герлинг и Пекарская, 1954), что облегчает проникновение в них ионов водорода. Следует подчеркнуть, что свободный ион H^+ не существует в водных растворах; присоединяя одну молекулу воды, он образует ион гидрооксония H_3O^+ . Благодаря маленьким размерам по сравнению с другими гидратированными ионами гидрооксоний свободно внедряется в кристаллическую решетку минералов. В дальнейшем изложении под ионами водорода (H^+) следует подразумевать ионы гидрооксония (H_3O^+).

В случае вытеснения ионами водорода из минералов ионов Na^+ в воде может появиться сода. Особенно активно таким способом содообразование может осуществляться в углекислых водах. При растворении CO_2 образуются ионы H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} по схеме



Вытесняемые из минерала ионы натрия в ассоциации с HCO_3^- и CO_3^{2-} дают соду.

Следует иметь в виду, что угольная кислота является слабой кислотой и в нормальных условиях диссоциирует незначительно. Так, для первой ступени диссоциации ее константа K_1 составляет всего $3,04 \cdot 10^{-7}$, а для второй ступени еще меньше: $K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11}$ (Алекин, 1948, стр. 41). Однако уменьшение в растворе концентрации H^+ вследствие указанного выше внедрения ионов водорода в кристаллическую решетку минералов будет сдвигать равновесие вправо, переводя H_2CO_3 в H^+ и HCO_3^- . Вторая же

ступень диссоциации вряд ли практически будет иметь значение при описываемых процессах. По-видимому, в недрах земли при высоком парциальном давлении углекислоты содообразование протекает более интенсивно. По мнению пишущего эти строки, образование крепких содовых минеральных вод (Боржоми, Поляна Квасова и др.) обязано именно этим процессам (см. главу VII). Однако предлагаемое объяснение является пока гипотетическим, требующим экспериментальной проверки.

Ионный обмен имеет место также при процессах эпигенеза, происходящих на глубине, причем в этом случае участвуют не адсорбированные коллоидами ионы, а ионы, образующие кристаллическую решетку. В результате такого ионного обмена совершается коренное преобразование минералов — альбитизация плагиоклазов, мусковитизация биотита и т. д. (Копелиович, 1965).

В литературе фигурируют также другие менее популярные реакции содообразования. Например, согласно «реакции Шульца», сода образуется путем воздействия газообразной углекислоты на NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 . Новое толкование возможности образования соды в результате гидрогенизации поровых растворов как побочного продукта нефтеобразования было дано М. Е. Альтовским с соавторами (1962). Воды многих нефтяных месторождений относятся к содовому типу. По мнению этих авторов, свободный водород, необходимый для гидрогенизации, появляется при микробиологических процессах и отчасти путем разложения воды α -излучением. Последнее возможно в подземных водах, содержащих радиоактивные элементы.

В заключение краткого обзора существующих представлений о генезисе содовых вод можно резюмировать, что среди многообразных факторов содообразования в природе к категории ведущих следует отнести:

1. Обменные реакции между ионами водорода в водном растворе и ионами натрия в минералах водоносных пород, происходящие при химическом выветривании алюмосиликатных пород. Эти процессы усиливаются в газовых углекислых водах и в соотвествующей геологической обстановке приводят к формированию минеральных содовых вод.

2. Биохимическое восстановление сульфатов натрия — десульфатизация.

3. Вытеснение из коллоидного комплекса обменных ионов натрия. Остальные рассмотренные выше генетические схемы, по-видимому, реализуются в природных условиях значительно реже.

Ниже излагается опыт генетической интерпретации некоторых случаев (на конкретных примерах) образования содовых вод в атмосфере, в поверхностных водоемах и подземных водоносных горизонтах.

Глава II

АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ СОДОВОГО ТИПА

Из всех разновидностей природных вод наименее изучены в химическом отношении метеорные воды, что объясняется как сложностью самого химического анализа ввиду низкой минерализации метеоров, так и отсутствием до последнего времени общепринятой совершенной методики отбора проб осадков. Об ионно-солевом составе этой категории вод имеется пока мало достоверных данных, хотя изучение их началось очень давно. Следует еще отметить резкие изменения химического состава гидрометеоров в пространстве и во времени и подверженность их воздействию метеорологических факторов. В одном и том же пункте наблюдений в зависимости от силы и направления ветра могут выпадать осадки различных гидрохимических типов и минерализации (Дроздова и др., 1964).

Атмосферные осадки относятся преимущественно ко второму типу. Так, при исследовании гидрометеоров в Ростовской области (Гиренко, 1959, 1964) и в Грузии (Супаташвили, 1965) содовый тип вообще не был зафиксирован. Появление осадков слабо-выраженного первого типа во многих случаях правильнее отнести за счет погрешности анализа, поскольку сумма $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ определяется по разности. Уместно здесь отметить относительную обогащенность гидрометеоров ионами K^+ . Если в подземных и поверхностных водах отношение $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ варьирует от 10 до 25, то в атмосферных оно обычно колеблется от 1,5 до 2. Стало быть, осадки содового типа правильнее называть гидрокарбонатными калиево-натриевым (поташно-содовыми). Такое обилие калия в осадках обусловлено действием биологического фактора и отсутствием в атмосфере агентов, препятствующих его миграции. Как известно, в аэрозольном питании атмосферы на континенте ведущее значение имеет почвенный покров. В зольной части растений, снабжающих почву минеральными солями, содержится много калия (несколько процентов) и ничтожное

количество натрия (Ковда, 1956). Конечно, не весь калий в атмосфере биогенного происхождения. В атмосферных осадках отмечено высокое содержание таких биогенных компонентов, как NH_4^+ и NO_3^- . Поскольку данными о содержании последних мы в большинстве случаев не располагаем, то ниже идет речь о содовом типе минеральной составляющей атмосферных осадков без

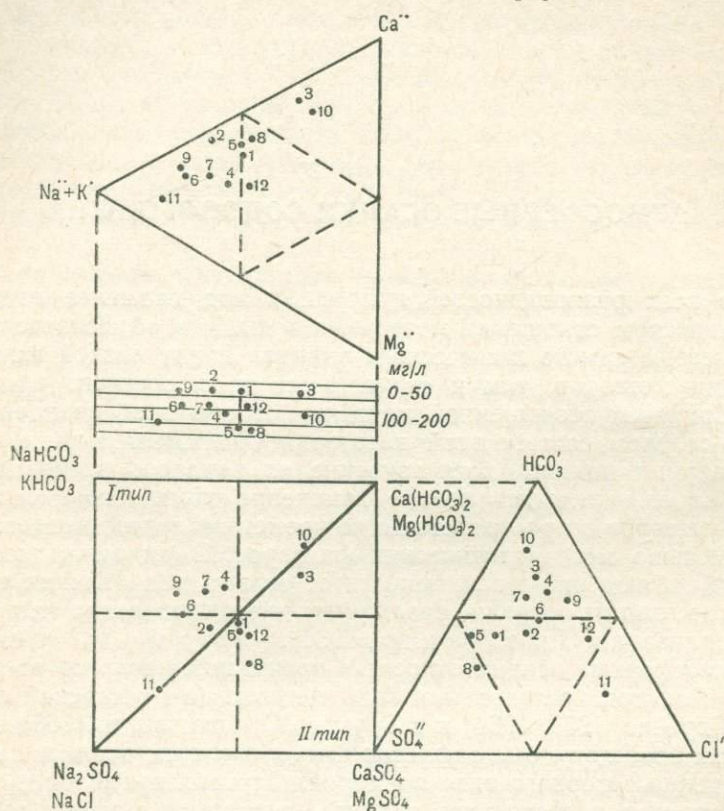


Рис. 1. Химический состав атмосферных осадков по ст. Аскания-Нова.

У точек — номера проб.

учета их органической части, которая, как известно, нередко играет преобладающую роль.

Е. С. Бурксером с соавторами (1956) были организованы систематические наблюдения над переносом солей через атмосферу на юге Украины. Пробы осадков собирались с помощью обычных стационарных дождемеров, сменяемых один раз в сутки. На рис. 1 нанесены точки химического состава атмосферных осадков на метеостанции Аскания-Нова за 1952—1953 гг. Пробы

представляли собой смесь атмосферных осадков, выпавших в течение каждого календарного месяца. Содержание солей в атмосферных осадках подвержено резким колебаниям: от 19 до 205 мг/л. В летние месяцы, когда поля покрыты растительностью, содержание солей в осадках наименьшее. В сентябре и октябре при малом количестве осадков и значительной обнаженности почвы их минерализация повышалась. Наиболее высокая минерализация осадков связана с переносом засоленной пыли континентального происхождения.

Более минерализованные осадки (пробы 11, 5, 8) являются хлоридными или сульфатными. Катионный состав их натриевый или кальциево-натриевый, тип второй. Менее минерализованные осадки (пробы 1, 2, 9, 7 и др.) обладают гидрокарбонатным или смешанным анионным составом, группа их кальциевая, натриевая или кальциево-натриевая и тип преимущественно первый (содовый). Названные авторы изучали минеральный и химический составы атмосферной пыли. По характеру зерен и минеральному составу исследованные образцы приближаются к лёссовидным суглинкам. Наиболее часто встречаются в образцах пыли хлористый натрий, сернокислые натрий и кальций, карбонаты кальция и магния. Из образцов пыли готовились водные вытяжки, химический состав которых оказался весьма разнообразным. Наряду с перечисленными солями во многих вытяжках обнаружены NaHCO_3 , MgCl_2 , CaCl_2 . При взаимодействии дождевых капель со взвешенной в воздухе пылью возможно течение обменных процессов. Этим, по-видимому, и объясняется в данном случае появление атмосферных осадков первого типа.

М. И. Кривенцовым (1961) зафиксированы резкие изменения химического состава осадков в с. Дивном (Ростовская область) — от ярко выраженного второго типа до не менее хорошо выраженного первого типа, что было связано с направлением господствующих ветров. Эти изменения отражают состав воднорастворимой части почвенного покрова. В частности, появление первого типа обусловлено развеванием солонцов с подветренной стороны, развитых в окружающей местности. Приведем состав двух проб содовых осадков:

$$M_{0,1} \frac{\text{HCO}_3 85 [\text{Cl} 10 \text{SO}_4 5]}{(\text{Na} + \text{K}) 53 \text{Ca} 35 [\text{Mg} 12]} , \quad M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 77 [\text{SO}_4 17 \text{Cl} 6]}{(\text{Na} + \text{K}) 61 [\text{Ca} 24 \text{Mg} 15]} .$$

Ш. М. Агеевым и Н. И. Степановым произведено исследование химического состава атмосферных осадков Азербайджана. Часть результатов анализа дождя и снега помещена в статье авторов (1964). Эти результаты пересчитаны нами в мг/экв, и % экв. и нанесены на график (рис. 2). Осадки Азербайджана принадлежат к первому типу. Встречаются осадки (снег), на 81 % состоящие из соды. Только вода двух проб снега (минерализация

110—120 мг/л) попадает во второй тип, что, по-видимому, связано с загрязнением снега вблизи города. По преобладающим ионам осадки являются преимущественно гидрокарбонатными натриевыми, реже гидрокарбонатными кальциево-натриевыми, и сульфатно-гидрокарбонатными натриевыми.

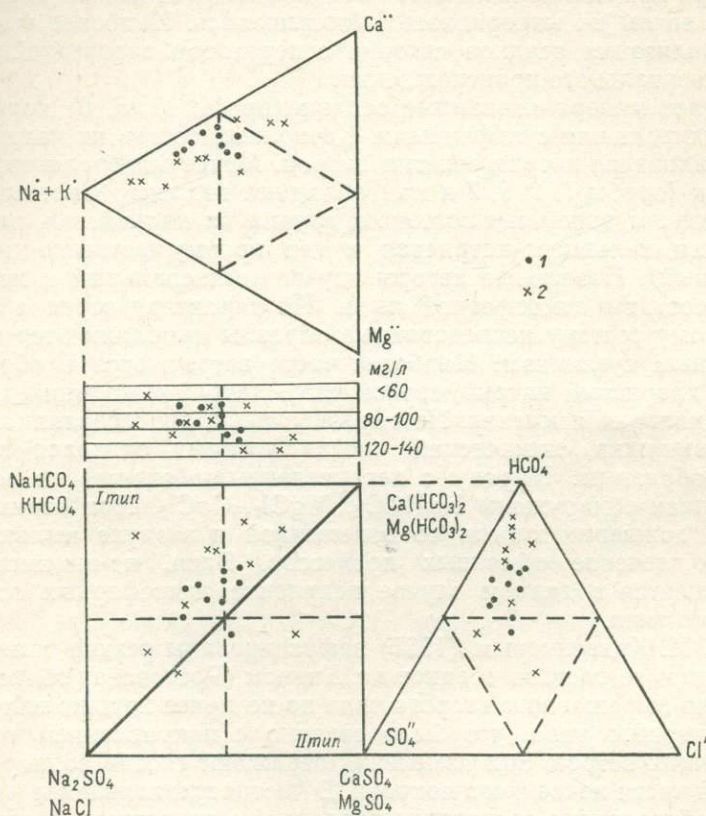


Рис. 2. Химический состав атмосферных осадков Азербайджана.

1 — дождь, 2 — снег.

Приведем наиболее типичные примеры:
снег на юго-западном склоне Большого Кавказа (г. Нуха)

$$M_{0.1} \frac{\text{HCO}_3 81 [\text{SO}_4 12 \text{Cl} 7]}{(\text{Na} + \text{K}) 82 [\text{Ca} 12 \text{Mg} 6]},$$

дождь в Кура-Араксинской низменности (г. Мингечаур)

$$M_{0.1} \frac{\text{HCO}_3 63 [\text{SO}_4 22 \text{Cl} 15]}{(\text{Na} + \text{K}) 59 \text{Ca} 36 [\text{Mg} 5]}.$$

Причины появления здесь содовых вод неясны, так как пробы осадков отбирались в различных физико-географических районах: Апшерон, Кура-Араксинская низменность, склоны Большого Кавказа. В низменностях содовые осадки, по-видимому, связаны с развеванием солонцов и содовых солончаков. В горных районах развеванию подвергаются продукты выветривания скальных пород, поэтому характер аэрозолей определяется минералогическим составом этих пород. Почти всюду скалы прикрыты тонким слоем почв, по отношению к которым горные породы являются материнскими, и поэтому влияние горных пород на атмосферу осуществляется через почвы. Если принять во внимание высокую агрессивность метеорных вод, то ядра конденсации, состоящие из труднорастворимых алюмосиликатов (полевые шпаты, слюды, роговая обманка и пр.), в какой-то степени обогащают облачную и дождевую воду ионами. Они сдвигают щелочно-кислотное равновесие в сторону уменьшения содержания водородных ионов, вместо которых в воде появляются катионы K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} . Источником же анионов является углекислота воздуха. Любопытно отметить, что атмосферные осадки горных районов Черноморского побережья имеют преимущественно гидрокарбонатный натриевый состав. Это, возможно, свидетельствует о ведущей роли в аэрозольном питании атмосферы натриевых силикатов.

Своеобразен химический состав атмосферных осадков в районе пос. Чульман (Южная Якутия). Согласно С. М. Фотиеву (1964, 1965), в среднем составе дождевой воды преобладает HCO_3^- , а содержание Cl^- почти в 4 раза больше SO_4^{--} . Содержание $Na^+ + K^+$ и Ca^{++} примерно одинаково, но в 10 раз больше Mg^{++} . Ничтожное содержание SO_4^{--} является характерной особенностью дождевых гидрометеоров Южной Якутии. В осадках других районов СССР установлено значительное преобладание SO_4^{--} над Cl^- .

Из рис. 3 видно, что основная часть точек химического состава гидрометеоров (дождь, снег, иней, град) у пос. Чульман попадает в поле первого типа. Согласно Фотиеву, воды атмосферных осадков в пределах Чульманского артезианского бассейна по составу и минерализации во многих случаях идентичны поверхностным водам некоторых рек и озер, подземным водам верхних горизонтов междуречных массивов и питаемых ими источников. Такое сходство указывает, во-первых, на местный характер аэрозольного питания и, во-вторых, на то, что гидрометеоры, поверхностные и грунтовые воды обогащаются ионами из одних и тех же горных пород, слагающих данную местность. Следовательно, причину появления содовых вод надо искать в минералогических особенностях этих пород.

В статье Л. Т. Чистотиновой (1963) приведены результаты исследований химического состава 27 проб атмосферных осадков,

собранных в виде дождя и снега в различных районах Центральной Якутии. Минерализация этих гидрометеоров от 7 до 144 мг/л. Обращает на себя внимание высокая хлоридность и отсутствие сульфатов в большинстве проб. В анионном составе резко преобладает соотношение $\text{HCO}_3' > \text{Cl}' > \text{SO}_4''$, которое совершенно не свойственно осадкам Европейской территории

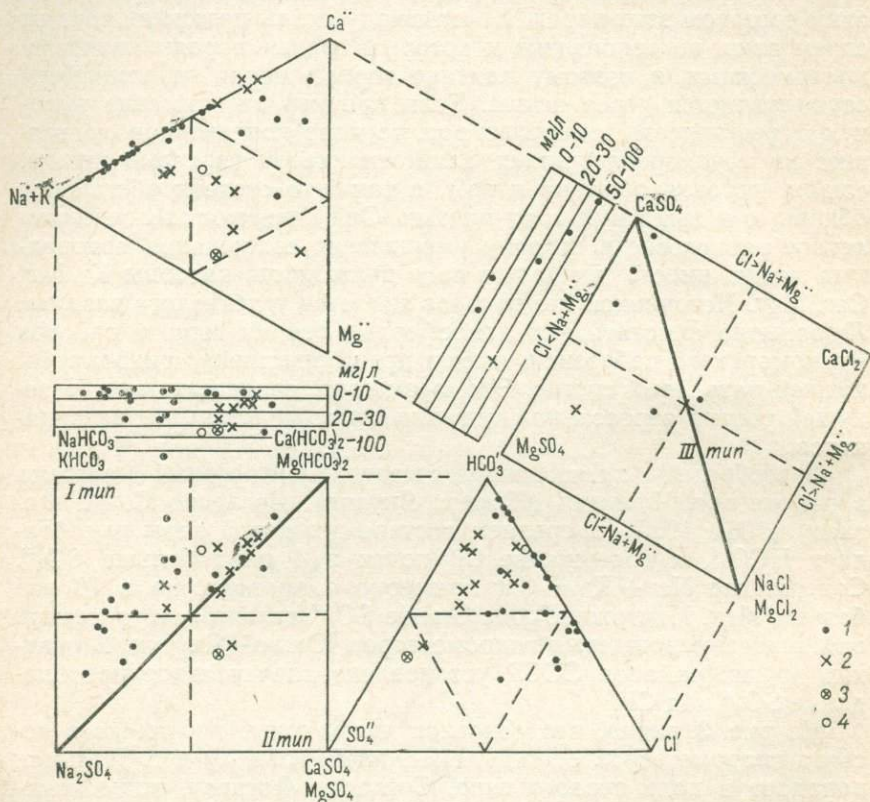


Рис. 3. Химический состав атмосферных осадков в районе пос. Чульман.

1 — дождь, 2 — снег, 3 — иней, 4 — град.

СССР. По преобладающим ионам рассматриваемые осадки относятся преимущественно к гидрокарбонатному или, реже, к хлоридно-гидрокарбонатному классам, группа их в основном смешанная. По соотношению между ионами осадки принадлежат к первому и третьему типам (рис. 4). Наличие третьего типа объясняется высокой хлоридностью некоторых осадков и отсутствием в них сульфатов.

Приведем состав наиболее типичных осадков содового типа: снег в лесу (точка 4)

$$M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 70 \text{Cl} 30}{(\text{Na} + \text{K}) 88 [\text{Ca} 8 \text{Mg} 4]},$$

дождевая вода (точка 5)

$$M_{0,01} \frac{\text{HCO}_3 69 \text{Cl} 31}{(\text{Na} + \text{K}) 79 [\text{Ca} 21]},$$

дождевая вода (точка 13)

$$M_{0,01} \frac{\text{HCO}_3 55 \text{Cl} 45}{(\text{Na} + \text{K}) 74 \text{Ca} 26}.$$

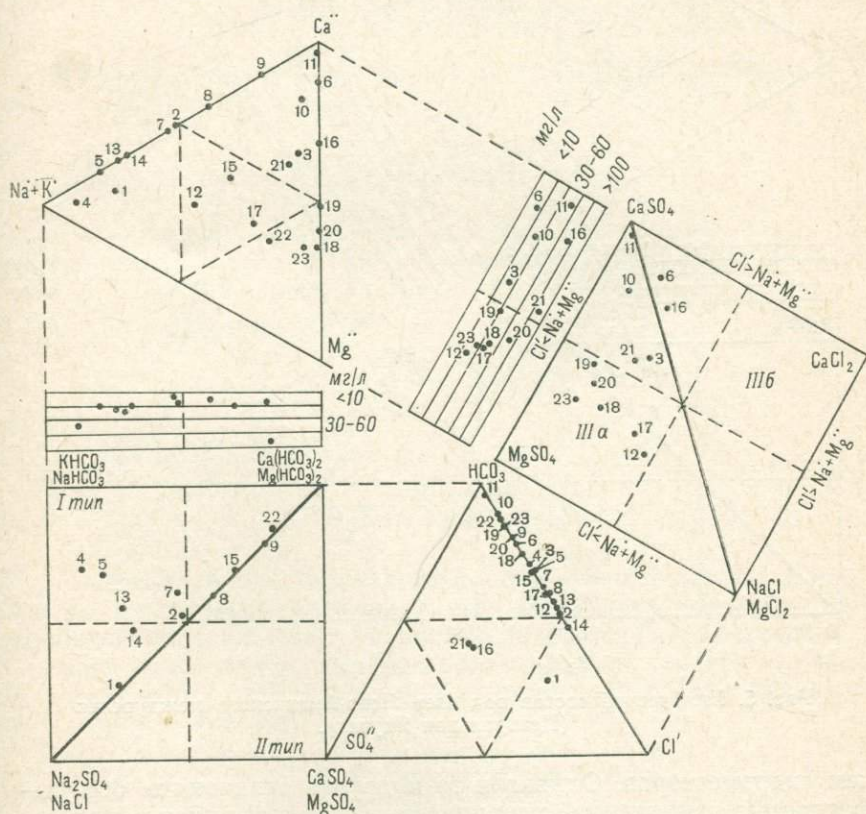


Рис. 4. Химический состав атмосферных осадков на территории Якутии.

Чтобы разобраться в происхождении ионов характеризующих осадков, нами составлен график химического состава вод озер, расположенных на Лено-Амгинском междуречье в Центральной Якутии, по данным Н. П. Анисимовой и Л. Т. Чистотиновой

(1963) и график химического состава осадков Центральной Якутии по данным Чистотиновой. Как явствует из сопоставления графиков (рис. 4 и 5), обнаруживается некоторое сходство в химическом составе гидрометеоров и поверхностных вод. Правда, минерализация озерных вод значительно выше — от 39 до 214 мг/л, что соответствует действительности, поскольку минерализация поверхностных и подземных вод, как правило, выше,

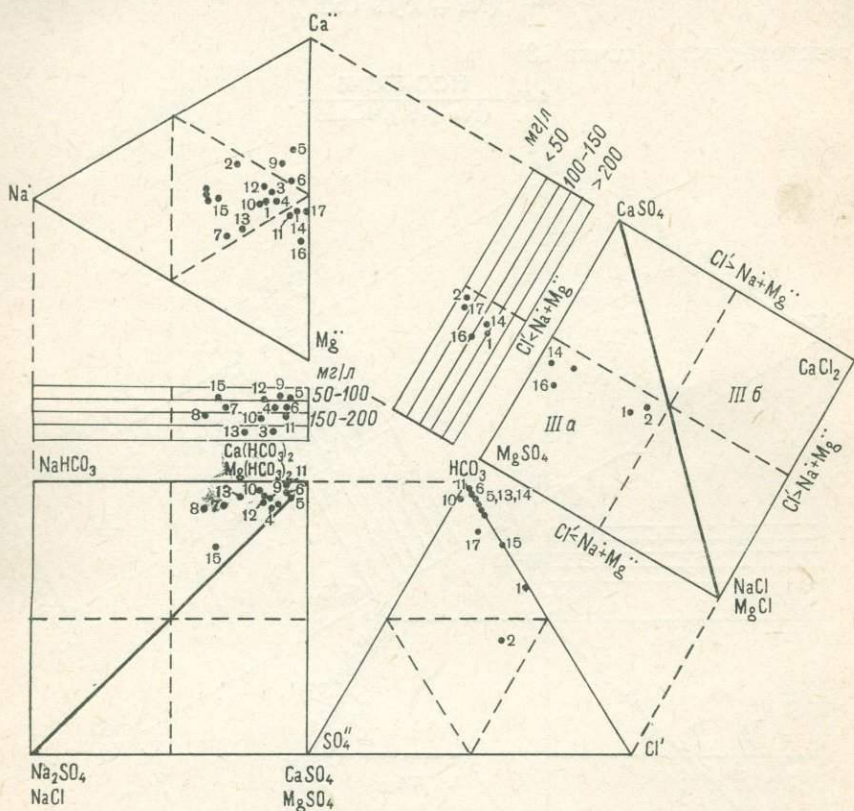


Рис. 5. Химический состав вод озер Лено-Амгинского междуречья (Центральная Якутия).

чем гидрометеоров. Однако и те и другие отличаются бессульфатностью, повышенной хлоридностью и принадлежат к первому и третьему типам.

Такое сходство принято объяснять тем, что ионный состав озер целиком сформирован атмосферными водами, с чем согласиться нельзя. Правильнее полагать, что химический состав озер и осадков имеет один общий источник происхождения — почвенный покров, горные породы и характер процессов выветривания.

В данном случае причина повышенной хлоридности вод заключается в засоленности почв. По количеству выпадающих осадков центральные районы Якутии относятся к засушливым, годовая сумма осадков составляет в среднем 190—200 мм. Осадки в течение года выпадают неравномерно. По-видимому, тип засоления почвенного покрова хлоридно-содовый.

Просматривая данные по химии гидрометеоров, можно встретить сведения об осадках ярко выраженного содового типа. Так, дождь, выпавший на Камчатке у Нальчевских источников, имел следующий состав (В. И. Кононов, 1965):

$$M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 100}{(\text{Na} + \text{K}) 76 \text{Ca} 24}.$$

В Бурлю-Тюбе (Прибалхашье) М. Н. Тарасовым (1961) отобрана проба дождя такого состава:

$$M_{0,1} \frac{\text{HCO}_3 76 [\text{SO}_4 14 \text{Cl} 10]}{(\text{Na} + \text{K}) 67 [\text{Ca} 21 \text{Mg} 12]}.$$

Укажем еще химический состав атмосферных осадков в районе с. Тарбагатай (60—70 км южнее Улан-Удэ), по данным В. В. Климочкина (1959):

дождь 4 августа 1957 г.

$$M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3 62 \text{Cl} 38}{(\text{Na} + \text{K}) 87 [\text{Mg} 13]},$$

снег 8 апреля 1957 г.

$$M_{0,03} \frac{\text{HCO}_3 50 \text{Cl} 50}{(\text{Na} + \text{K}) 88 [\text{Ca} 7 \text{Mg} 5]}.$$

Осадки в районе Тарбагатай по химическому составу аналогичны осадкам Центральной Якутии, и причина этого, по всей вероятности, заключается в характере почвенного покрова.

Еще более четко выражен содовый тип осадков (снега) в районе горы Апатитовой на Кольском полуострове (Климочкин, Климочкина, 1964):

$$M_{0,02} \frac{\text{HCO}_3 80 [\text{SO}_4 19]}{\text{Na} 78 [\text{Ca} 19 \text{Mg} 3]}.$$

Генезис гидрокарбонатного натриевого состава осадков (снега) в рассматриваемом случае достаточно ясен. В этой части Кольского полуострова залегают изверженные щелочные породы. Поэтому здесь воды рек и подземные воды обладают таким же содовым составом. Для доказательства приведем данные Климочкина для Хибин:

подземная вода

$$M_{0.03} \frac{\text{HCO}_3 71 [\text{SO}_4 10 \text{PO}_4 9 \text{Cl} 5]}{\text{Na} 89 [\text{Ca} 10]} ,$$

среднее течение р. Кульйока

$$M_{0.03} \frac{\text{HCO}_3 100}{\text{Na} 62 \text{Ca} 28 [\text{Mg} 10]} .$$

Такое сходство состава атмосферных, речных и подземных вод говорит о связи их с одним и тем же материальным субстратом, снабжающим их ионами, а именно со щелочными изверженными породами. Подобная связь может быть прослежена при условии местного аэрозольного питания атмосферных осадков и местного питания речных и подземных вод.

Глава III

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ СОДОВОГО ТИПА

Речные воды в подавляющем большинстве относятся ко второму типу. В монографии П. Ф. Бочкарева (1959) изложен материал по гидрохимии рек Восточной Сибири. Просматривая эту работу, можно заметить, что наряду с преобладающим вторым типом встречаются реки, промежуточные между первым и вторым типом, для вод которых характерно соотношение $\text{HCO}_3' \cong \text{Ca}'' + \text{Mg}''$. Это соотношение, колеблясь в ту или другую сторону, чаще всего склоняется в пользу суммы $\text{Ca}'' + \text{Mg}''$. Слабовыраженный содовый тип вод отмечается у вод рек Селенги, Баргузина, Алдана. Приведем химические формулы по средним многолетним данным (Бочкарев, 1959);

р. Селенга у разъезда Мостового

$$M_{0,2} \frac{\text{HCO}_3 88 [\text{SO}_4 9 \text{Cl} 3]}{\text{Ca} 57 \text{Na} 26 [\text{Mg} 17]},$$

р. Баргузин, приток Байкала

$$M_{0,15} \frac{\text{HCO}_3 90 [\text{SO}_4 8 \text{Cl} 2]}{\text{Ca} 64 \text{Na} 25 [\text{Mg} 11]},$$

р. Алдан у с. Охотский Перевоз

$$M_{0,15} \frac{\text{HCO}_3 84 [\text{SO}_4 11 \text{Cl} 5]}{\text{Ca} 50 \text{Na} 28 [\text{Mg} 22]}.$$

В летние месяцы (июнь—сентябрь) содержание Mg'' в водах р. Селенги увеличивается, а Na' соответственно уменьшается и первый тип сменяется вторым; параллельно с этим падает минерализация воды. Принадлежность вод р. Алдана к первому типу прослеживается в течение всего года. Как известно, реки — продукт климата, но химический состав их вод отражает петрологические особенности горных пород, слагающих речные бассейны.

Согласно Бочкареву, химический состав вод Алдана формируется главным образом путем растворения продуктов выветривания изверженных пород. В этом как раз причина повышенной концентрации Na^+ в воде этой реки. Изменение химического типа Селенги связано с характером гидрологического режима. В июне — августе в водном питании реки преобладающее значение приобретают паводковые воды, вызываемые летними дождями.

Приведем интересные сведения о содовых водах в Заангарье (Восточная Сибирь). Согласно М. Е. Королеву (1964), в названном районе поверхностные воды преимущественно (по 80 пробам) принадлежат к классу гидрокарбонатных, группе магниевых, тип второй. Однако в мелких ручьях, протекающих по сильно залесенным долинам, где преобладающее значение имеет подземный сток, во время осенних дождей в катионном составе видное место занимают ионы щелочных металлов. Это воды гидрокарбонатные натриево-кальциевые. Приведем обобщенную формулу по осредненным данным в том виде, в каком она фигурирует в монографии Королева,

$$M_{0,03} \frac{\text{HCO}_3 58 - 93[\text{ClO} - 23\text{SO}_4 19]}{\text{Ca} 42 - 68\text{Na} 20 - 36[\text{Mg} 0 - 22]}.$$

Среди этих вод, несомненно, имеются представители первого типа.

По данным того же автора, в летне-осенний период после дождей в некоторых ручьях воды становятся гидрокарбонатными кальциево-натриевыми

$$M_{0,04-0,2} \frac{\text{HCO}_3 91 - 99[\text{ClI} - 9]}{\text{Na} 47 - 62\text{Ca} 29 - 45[\text{Mg} 3 - 14]}.$$

Но появление типичных содовых вод лучше прослеживается весной

$$M_{0,06} \frac{\text{HCO}_3 92 - 94[\text{SO}_4 5 - 8\text{ClO} - 6]}{\text{Na} 78 - 87[\text{Ca} 0 - 14\text{Mg} 2 - 9]}.$$

Согласно Королеву, причиной сезонных изменений химического состава поверхностных вод в Заангарье, по всей вероятности, является вынос определенного комплекса элементов из почвенного горизонта, элювиально-делювиального щебнисто-глинистого чехла и зон окисления сульфидных руд. В частности, увеличение содержания ионов щелочных металлов объясняется растворением продуктов разложения растительных остатков, богатых калием.

В Барабинской и Кулундинской степях можно встретить реки, в которых вода содового типа.

Барабинская степь (данные Н. И. Базилевич, 1965):
р. Родька у д. Родькино

$$M_{0.2} \frac{\text{HCO}_3 75 [\text{Cl} 23 \text{SO}_4 2]}{\text{Na} 61 [\text{Ca} 20 \text{Mg} 19]},$$

р. Каратуз в устье

$$M_{2.8} \frac{\text{Cl} 48 \text{HCO}_3 37 [\text{SO}_4 15]}{\text{Na} 81 [\text{Mg} 12 \text{Ca} 7]};$$

Кулундинская степь (по данным Ю. П. Никольской, 1961):
р. Кулунда у д. Усть-Мосиха

$$M_{0.8} \frac{\text{HCO}_3 82 [\text{SO}_4 9 \text{Cl} 9]}{\text{Na} 37 \text{Ca} 36 \text{Mg} 27},$$

р. Кулунда у д. Шималино

$$M_{1.1} \frac{\text{Cl} 56 \text{HCO}_3 44}{\text{Na} 56 \text{Mg} 28 [\text{Ca} 16]},$$

р. Каменушка у д. Новопетровка

$$M_{1.1} \frac{\text{HCO}_3 93 [\text{Cl} 7]}{\text{Na} 47 \text{Mg} 27 \text{Ca} 26},$$

р. Б. Калманка у д. Белоярская

$$M_{1.2} \frac{\text{HCO}_3 88 [\text{Cl} 12]}{\text{Na} 47 \text{Mg} 35 [\text{Ca} 18]},$$

р. Касмала у д. Рогозина

$$M_{0.7} \frac{\text{HCO}_3 82 [\text{Cl} 9 \text{SO}_4 9]}{\text{Na} 37 \text{Ca} 36 \text{Mg} 27},$$

р. Петров Лог (пересыхающая)

$$M_{1.2} \frac{\text{HCO}_3 88 [\text{Cl} 12]}{\text{Na} 56 [\text{Ca} 25 \text{Mg} 19]}.$$

Как видим, содовый тип речных вод выделяется четко. Речные воды характеризуются резким преобладанием гидрокарбонатных ионов и низким содержанием SO_4^{--} . Катионный состав их преимущественно смешанный. О причинах формирования содовых вод в Барабинской и Кулундинской степях будет сказано ниже.

Любопытно подчеркнуть, что в многолетнем разрезе химический тип крупных рек может изменяться. Так, в многоводные и средние по водности годы вода р. Оби обычно принадлежит ко второму типу. Однако в маловодные годы вода этой реки в районе г. Новосибирска чаще относится к первому типу, так как усиливается влияние грунтовых вод, которые в этой части

бассейна р. Оби являются преимущественно гидрокарбонатными натриевыми (Петренко, 1965).

В монографии Н. И. Базилевич (1965) помещены результаты химического анализа верховодок, среди которых можно встретить представителей хорошо выраженного содового типа. По-видимому, верховодки генетически родственны почвенно-поверхностным водам, хотя они залегают ниже почвенного покрова. Приведем несколько примеров.

Юго-Западная Бараба:

с. Ново-Песчановка, глубина 0,5 м

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3 91 [\text{Cl} 8 \text{SO}_4 1]}{\text{Na} 41 \text{Mg} 37 [\text{Ca} 22]} ,$$

с. Ново-Покровка, глубина 0,13 м

$$M_{1,3} \frac{\text{HCO}_3 77 [\text{Cl} 14 \text{SO}_4 9]}{\text{Na} 89 [\text{Mg} 6 \text{Ca} 5]} ;$$

Центральная Бараба:

с. Александровка, глубина 0,2 м

$$M_{1,2} \frac{\text{HCO}_3 93 [\text{Cl} 5 \text{SO}_4 2]}{\text{Na} 87 [\text{Mg} 11 \text{Ca} 2]} ,$$

с. Усть-Ламенка, глубина 0,1 м

$$M_{1,2} \frac{\text{HCO}_3 81 [\text{Cl} 15 \text{SO}_4 4]}{\text{Na} 58 \text{Mg} 32 [\text{Ca} 10]} .$$

Содовые верховодки залегают под солонцеватыми или болотными почвами. Класс этих вод — гидрокарбонатный, группа натриевая или смешанная. Главным источником питания верховодок служат атмосферные осадки, скапливающиеся в отрицательных формах рельефа. Вообще же верховодки, по данным Базилевич, отличаются широким разнообразием химических типов. Встречаются верховодки, характеризующиеся соотношением $\text{Cl}' > \text{Na}'$ или даже $\text{Cl}' > \text{Na}' + \text{Mg}''$. Например, у с. Индер в Центральной Барабе

$$M_{52} \frac{\text{Cl} 90 [\text{SO}_4 10]}{\text{Na} 64 \text{Ca} 26 [\text{Mg} 10]} .$$

Автор полагает, что формирование верховодок с таким оригинальным хлоридным кальциево-натриевым составом скорее всего, обусловлено биогенным фактором. Травяные сообщества междуречий и грив вовлекают ежегодно в биологический круговорот 20—60 кг/га Ca'' и 7—20 кг/га Mg'' и не более 1—2 кг/га Na' ; хлора потребляется 10—30 кг/га, т. е. значительно больше, чем Na' . В продуктах минерализации опада, таким образом, $\text{Cl}' > \text{Na}'$. По-видимому, эти процессы приводят к периодическому обогащению верховодок щелочноземельными основаниями и

отчасти Cl' при малом участии Na' , что вызывает формирование пресных или слабосолоноватых хлоридных кальциевых или хлоридных магниевых вод. Высокая же минерализация верховодки у с. Индер обусловлена концентрированием в результате испарения, в ходе которого Ca'' и Mg'' переходили в осадок, чем и объясняется преобладание Na' , который занимал третье место в исходном составе воды.

В монографии Базилевич имеются данные о составе содовых озер Барабинской степи:

оз. Сартлан у с. Петропавловского

$$M_{2,2} \frac{\text{Cl}51\text{HCO}_337[\text{SO}_412]}{\text{Na}70[\text{Ca}17\text{Mg}13]},$$

оз. Зюзя в Барабинском районе

$$M_{3,2} \frac{\text{HCO}_373[\text{Cl}19\text{SO}_48]}{\text{Na}96[\text{Mg}3\text{Ca}1]},$$

оз. Устьянцевское в Барабинском районе

$$M_{18} \frac{\text{HCO}_341\text{Cl}31\text{SO}_428}{\text{Na}98[\text{Mg}2]}.$$

По катионному составу содовые озера являются сугубо натриевыми, в анионном же составе могут быть главными все три аниона.

Кулундинская и Барабинская степи являются своеобразными провинциями содового засоления. В этих степях имеются содовые озера, концентрация солей в которых достигает стадии насыщения, и в них садится сода.

В Кулундинской степи содовые озера расположены в древних долинах — Барнаульской, Касмалинской, Кулундинской, в зоне произрастания соснового бора (Южное Прииртышье). Высоко же концентрированные соляные озера (иногда самосадочные) и в то же время с высоким содержанием соды сосредоточены в основном в юго-западной части Касмалинской древней долины (группа Михайловских содовых озер), что, очевидно, обусловлено значительными размерами водосборной площади этих озер.

Согласно Ю. П. Никольской (1961), накопление соды в озерах Кулунды является следствием питания их маломинерализованными (преимущественно пресными) поверхностными и грунтовыми водами, так же как и озера, содержащими соду. Под влиянием испарительного концентрирования минерализация содовых вод в озерах постепенно возрастает, достигая иногда стадии насыщения. Формирование же пресных поверхностных и грунтовых вод содового типа в условиях Кулундинской степи является следствием выветривания натрийсодержащих силикатных пород. Такое толкование генезиса содовых вод Кулунды

ранее было высказано и научно обосновано А. Ф. Горбовым (1950), а затем Н. М. Страховым, А. Н. Разживиной и Е. С. Житовой (1954).

В условиях соснового бора процесс выветривания алюмосиликатных пород усиливается действием органических кислот, являющихся продуктом жизнедеятельности лесной растительности. Для уяснения роли в химическом выветривании труднорастворимых пород высокомолекулярных природных почвенных кислот, известных в литературе под названием креновых и апокреновых или фульвокислот, Ю. П. Никольской (1961) совместно с М. Ф. Ляпуновым были проведены эксперименты по взаимодействию растворов фульвокислот с различными горными породами, характерными для районов древних долин Кулунды. Эти опыты целиком согласуются с экспериментальными данными других исследователей по вопросу взаимодействия фульвокислот с различными минералами. Все эксперименты свидетельствуют о том, что фульвокислоты играют значительную роль в процессе выветривания щелочных алюмосиликатов, а значит, и в формировании соды в природных водах за счет окиси натрия в этих силикатах.

Под сосновым бором в Кулунде наблюдается ярко выраженный подзолообразовательный процесс. Этот процесс характеризуется интенсивным, преимущественно грибным разложением органических остатков, которыми в условиях бора является лесной опад, скапливающийся на поверхности почвы, — так называемая лесная подстилка. Как следствие грибного разложения органических остатков при этом процессе происходит усиленный распад первичных минералов, в том числе и силикатов, вплоть до полного разрушения с переводом в растворимые соединения всех окислов, кроме кремнезема, который и скапливается в подзолах, придавая им белесую окраску. Соли Fe и Al, перейдя в растворимое состояние, быстро разрушаются и скапливаются в иллювиальном горизонте, а окислы Ca, Mg и Na переходят в грунтовые воды, обуславливая их щелочной состав. CaCO_3 и MgCO_3 , обладая малой растворимостью, при концентрировании быстро выделяются, а сода может накапливаться в воде до больших количеств, если только содовая вода не встретит воды второго и третьего типов. Такую картину накопления соды мы имеем, по Никольской, в районе бора в Кулунде.

Приведем химический состав в солевой форме некоторых типичных озер Михайловской группы Кулунды (табл. 1).

Из таблицы явствует, что в слабоминерализованных водах озер резко доминирует NaHCO_3 . Это почти чистые содовые воды. Преобладает названная соль и в грунтовых водах, питающих перечисленные озера. В высокоминерализованных же озерах заметную роль играют хлориды и сульфаты натрия. В ходе концентрирования озерной воды происходит ее метаморфизация,

Таблица 1

Химический состав (г/кг) воды содовых озер Кулунды

Соль	Рублево	Демкино	Танатар II	Танатар I
CaCO_3	0,08	Нет	0,05	0,2
MgCO_3	Нет	Нет	0,03	0,07
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	0,04	0,2	Нет	Нет
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	0,3	0,36	Нет	Нет
Na_2CO_3	Нет	Нет	36,9	76,0
NaHCO_3	0,62	0,74	7,82	8,3
Na_2SO_4	0,04	0,04	9,92	15,5
NaCl	0,13	0,15	29,5	39,2
Сумма	1,21	1,49	84,22	139,27

главным образом в результате выпадения в осадок менее растворимых солей. При низкой температуре растворимость соды наряду с Na_2SO_4 резко уменьшается. В донных отложениях содовых озер присутствуют декагидрат соды и мирабилит.

В высокоминерализованных озерах появляются карбонатные ионы, а в самосадочном оз. Танатар I эти ионы занимают доминирующее положение. В результате испарительного концентрирования солей в озере осуществляется непрерывная метаморфизация ионного состава. Эти изменения сказываются в первую очередь на содержании HCO_3' , Ca'' и Mg'' . Уменьшение вследствие выделения в атмосферу и фотосинтеза свободного CO_2 , вносимого в озеро притоками, и более значительное понижение коэффициента активности двухзарядного иона при повышении общего количества других ионов будут сдвигать углекислотное равновесие в сторону перехода HCO_3' в CO_3'' . Увеличение содержания CO_3'' при незначительной величине произведения растворимости MgCO_3 и особенно CaCO_3 создает условия для выпадения карбонатов Ca'' и Mg'' (Алекин, 1953).

В Бурятской АССР и Читинской области насчитывается большое количество соляных озер, среди которых имеются содовые (Доронинские, Хатачай, Кужиртай и др.). В размещении озер различных типов какой-либо закономерности не установлено: нередко рядом с содовыми располагаются сульфатные. Содовые озера Восточной Сибири не имеют корневых отложений, что обусловлено сравнительно невысокой для соляных озер минерализацией, не превышающей 56 г/л. Рапа этих озер содержит карбонаты, гидрокарбонаты и хлориды натрия и незначительное

количество сульфатов. Ниже дан солевой состав некоторых содовых озер Восточной Сибири (Власов, Павлова, Чернышев, 1964).

Таблица 2

Химический состав (г/л) воды содовых озер Восточной Сибири

Соль	Доронинское (рапа поверх- ности)	Доронинское (рапа с глу- бины 4,5 м)	Хатачай	Кужиртай
CaCO_3	Нет	Нет	0,07	0,02
MgCO_3	Нет	Нет	0,01	0,03
Na_2CO_3	4,77	15,47	8,37	20,13
NaHCO_3	5,91	13,85	10,07	15,97
Na_2SO_4	0,17	0,38	5,32	1,34
NaCl	3,23	7,14	32,94	12,70
KCl	Нет	Нет	Нет	1,03
Сумма	14,08	36,84	56,78	51,12

Обращает на себя внимание резко выраженная стратификация по плотности в Доронинском озере. Это объясняется своеобразным термическим режимом соляных озер в области многолетней мерзлоты. По сравнению с Кулундинскими и Барабинскими рассматриваемые содовые озера отличаются высокой «содовостью» и низкой сульфатностью. Причину такого различия следует искать в петрологии пород, слагающих бассейны озер, а также в специфических особенностях процессов выветривания зоны многолетней мерзлоты. К сожалению, данными о геологическом строении озерных котловин мы не располагаем. В климатических условиях Восточной Сибири механическое и, по-видимому, химическое выветривание протекают довольно интенсивно. Низкая температура воздуха и небольшой снежный покров приводят к глубокому промерзанию почв и пород в зимнее время. В результате замерзания грунтовых вод в деятельном слое развивается высокое давление, разрушающее горные породы. По мнению А. И. Дзенс-Литовского (1938), наличие многолетней мерзлоты явилось одной из важнейших причин образования соляных озер на этой территории. Интенсивные процессы выветривания и выщелачивания их продуктов обуславливают быстрое засоление озер.

В гидрохимическом режиме соляных озер главную роль играют надмерзлотные воды. По мере оттаивания деятельного

слоя происходит и передвижение солей, образовавшихся в ходе мерзлотного выветривания горных пород.

Приведем еще один характерный пример образования содовых озер в совершенно иных физико-географических условиях — содовые озера Илийской впадины (Посохов, 1946). Это серия мелких пересыхающих озерков, сосредоточенных в небольших понижениях на фоне ровной поверхности первой надпойменной террасы р. Или (Уйгурский район). В донных отложениях некоторых озерков присутствуют мирабилит и сода (табл. 3).

Таблица 3

Состав воды и рассолов (г/л) озерков урочища Соркуль в Илийской впадине

Соль	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
NaCl	4,30	12,2	3,90	31,8	Не опр.
Na ₂ SO ₄	2,10	8,50	3,30	4,60	Не опр.
Na ₂ CO ₃	1,85	8,35	1,40	41,80	53,1
NaHCO ₃	0,61	10,2	6,90	23,6	30,4
Сумма	8,86	39,25	15,5	101,8	

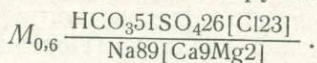
Озерки изолированы друг от друга, чем и объясняются существенные различия в минерализации и составе их вод.

Дно высохших озер имеет своеобразный неровный рельеф. Оно испещрено массой воронок диаметром до 8 м и глубиной до 0,5 м. Воронки заполнены желтовато-бурым рассолом. Питание озер осуществляется подземными водами, которые, по-видимому, поступают через воронки в период высокого стояния уровня. Грунтовые воды в урочище Соркуль залегают на глубине всего 20—40 см от поверхности земли. Они также относятся к содовому типу. Песчаные гряды и холмы, окаймляющие террасу с содовыми озерками и содоносными солончаками, сложены кварцево-полевошпатовыми песками. Эти же пески слагают грунтовый водоносный горизонт. Можно думать, что источником соды являются полевые шпаты. Высокая же концентрация озерных вод обусловлена сильным испарением.

Однако возможно и другое объяснение генезиса содовых озер. В пределах урочища Соркуль протекал крупный ручей, впадающий в р. Или. Температура воды в этом ручье в декабре 1941 г. была 12°, в то время как температура в реке 1,5°, а воздуха —8°. Вода в шурфах также оказалась теплой — от 6 до 12°. Температура воды мелких восходящих источников, питающих ручей, от 17 до 20°. Все теплые воды имеют сульфатно-

гидрокарбонатный натриевый состав первого типа. Вода же р. Или является гидрокарбонатной кальциевой второго типа.

Химическая формула воды Теплого ручья



Не так давно на берегу р. Или была пробурена скважина глубиной 1000 м, вскрывшая термальную гидрокарбонатную натриевую воду. Невольно возникает мысль, что в урочище Соркуль мы имеем мощный выход термальных вод, связанный с Илийской тектонической впадиной. И следовательно, содовые озера сформировались за счет глубинных восходящих термальных вод.

Из приведенного краткого обзора некоторых рек и озер, имеющих содовый состав вод, следует заключить, что причиной обогащения их вод содой являются преимущественно горные породы в области питания. Само собой разумеется, и грунтовые воды в этих областях носят содовый тип. Сода может поступать в поверхностные водоемы и с глубинными водами.

Рассольные и самосадочные содовые озера, содержащие соду в жидкой или твердой фазах, служат объектом промышленного использования. К сожалению, суммарные запасы этого ценного полезного компонента в озерах СССР весьма ограничены. Возникает вопрос, имеются ли перспективы обнаружения в недрах нашей страны погребенных озерных месторождений соды. На поставленный вопрос Н. М. Страхов (1962) отвечает утвердительно. Содоносные бассейны существовали с древнейших времен и были тогда, вероятно, развиты шире, чем теперь. Пробел же в наших знаниях о существовании ископаемых месторождений соды объясняется неполнотой геологической летописи и недостаточной изученностью континентальных толщ СССР. Данное положение подтверждается практикой геолого-разведочных работ в США.

В 1939—1940 гг. при бурении на нефть в штате Вайоминг были обнаружены на глубинах 120—1050 м крупнейшие пластовые залежи троны ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) среди эоценовых озерных образований межгорной впадины Грин Ривер в Скалистых горах (Иванов, Баталин, Шаманский, 1968). Соленосные фации бассейна включают более 40 пластов троны или троны совместно с галитом. Мощность пластов варьирует от 0,1 до 12 м. Общие запасы троны оцениваются в несколько десятков миллиардов тонн. Таким образом, отложения содоносной серии в штате Вайоминг образуют крупнейший содоносный бассейн. По мнению исследователей этого месторождения, трона отлагалась при испарении соленых вод. Месторождение троны в штате Вайоминг разрабатывается подземным способом с 1947 г. Выпуск кальцинированной соды за счет переработки троны составил

в 1964 г. почти 1 000 000 т, или около 20% общего производства кальцинированной соды в США.

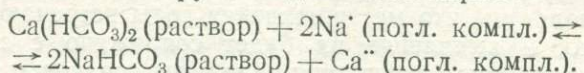
Природные содовые образования являются важным и экономически выгодным источником производства кальцинированной соды. В связи с этим встает проблема выявления на территории СССР крупных месторождений ископаемой соды, подобных месторождениям троны штата Вайоминг. В. А. Иванов, Ю. Б. Баталин и И. Л. Шаманский в качестве перспективных для постановки ревизионно-прогнозных исследований предварительно намечают «области мезо-кайнозойских складчатых сооружений и примыкающих к ним участков, в частности районов Кавказа и Средней Азии» (1968, стр. 8).

Надо полагать, что месторождения соды встречаются в природе редко, и выявление их будет сопряжено с серьезными затруднениями ввиду отсутствия надежных поисковых критериев. Подобного рода поиски рационально вести на базе обстоятельного палеогеографического, палеолитологического, палеотектонического, палеовулканического и палеогидрогеологического анализа. Необходимым условием для формирования месторождений соды является засушливый климат, способствующий концентрированию содовых растворов в озерах. Условием же возникновения вод содового типа, как явствует из изложенного, является развитие в области питания озера богатых натрием массивно-кристаллических пород или продуктов их механического перетолжения. Вполне естественно, что крупные месторождения соды способны сформироваться при наличии мощной области водно-солевого питания, каковыми служат обычно окаймляющие озерную впадину горные хребты или восходящие артезианские воды содового типа. Следует указать еще один реальный источник питания озер — это содовые гидротермы, о чем говорится в главе VII.

Прежде чем перейти к выяснению генезиса грунтовых вод интересующего нас состава (глава IV) приведем интересные данные П. П. Воронкова о содовых водах, занимающих промежуточное положение между поверхностными и грунтовыми.

П. П. Воронков (1965) выделяет особую генетическую категорию почвенно-поверхностных вод, являющихся в своей основной массе, по существу, почвенными растворами, которые дренируются микроручейковой сетью из верхних слоев почвенного покрова в периоды переувлажнения. Поступление этих вод в микроручейки лучше выражено при весеннем половодье и дождевых паводках. Значительный гидрохимический интерес представляют почвенно-поверхностные воды содового типа, которым Воронков посвятил специальную статью (1965). Различная выраженность содового качества воды определяется степенью превышения эквивалентов анионов HCO_3' над суммой эквивалентов катионов Ca^{++} и Mg^{++} .

Содообразование в почвенных растворах начинается после того, как верхний слой почвы становится в достаточной мере отмытым от хлоридов и сульфатов натрия. Поэтому в начальном этапе содообразовательного периода почвенно-поверхностные воды отличаются уже гидрокарбонатным характером при различно выраженном преобладании Ca^{++} в составе катионов. В конечной фазе вымывания легкорастворимых солей из почвогрунтов, слагающих поверхность водосборных площадей, когда концентрация Na^+ в почвенно-грунтовых растворах достигает определенной минимальной величины, адсорбционное равновесие между ионами Ca^{++} , находящимися в растворе, и Na^+ поглощенного комплекса почво-грунтов сдвигается вправо



При такой ситуации начинается вытеснение по указанной схеме ионов Na^+ ионами Ca^{++} гидрокарбонатных соединений, а при недостатке последних — ионами водорода. Таким образом, на определенной стадии рассоления на склонах водосборных понижений формируются воды содового типа. Согласно исследованиям Воронкова, эта стадия рассоления, фиксируемая появлением соды в водах, в настоящее время довольно широко распространена на территории Северного Казахстана и Равнинного Алтая.

Приведем некоторые химические формулы почвенно-поверхностных склоновых вод (микроручейковая сеть), по данным Воронкова.

Равнинный Алтай:

водосбор лога у с. Кущевки

$$M_{0,03} \frac{\text{HCO}_3 59 \text{SO}_4 36 [\text{Cl} 3 \text{NO}_3 2]}{\text{Na} 46 \text{Ca} 28 \text{Mg} 26},$$

водосбор р. Волчихи

$$M_{0,05} \frac{\text{HCO}_3 61 \text{SO}_4 30 [\text{Cl} 9]}{\text{Na} 45 \text{Mg} 30 \text{Ca} 25};$$

Северный Казахстан:

водосбор оз. Шепты-Карабаш

$$M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 91 [\text{SO}_4 9]}{\text{Ca} 39 \text{Na} 31 \text{Mg} 30},$$

водосбор р. Теке

$$M_{0,1} \frac{\text{HCO}_3 62 [\text{Cl} 23 \text{SO}_4 14 \text{NO}_3 1]}{\text{Na} 57 \text{Ca} 26 [\text{Mg} 17]},$$

водосбор р. Карасу

$$M_{0,03} \frac{\text{SO}_4 49 \text{HCO}_3 46 [\text{Cl} 5]}{\text{Na} 68 [\text{Ca} 20 \text{Mg} 12]},$$

водосбор оз. Желандыколь

$$M_{0,2} \frac{\text{HCO}_3 65 \text{SO}_4 26 [\text{Cl} 9]}{\text{Na} 82 [\text{Ca} 9 \text{Mg} 9]} .$$

Как явствует из формул, химический состав почвенных растворов смешанный. По преобладающим ионам они являются тройными, четвертными и даже пятерными. На Равнинном Алтае содовый тип вод выражен значительно слабее, чем в Северном Казахстане. Это обстоятельство Воронков объясняет тем, что в верхнем слое почвы Равнинного Алтая «содовый период гидрокарбонатной стадии» прошел уже фазу максимума и идет на убыль по сравнению с основной территорией Северного Казахстана. По мере истощения запасов натрия в обменно-адсорбционном комплексе (его емкости) развитие рассматриваемого процесса переходит к конечному этапу, характерному резко повышающимся относительным содержанием ионов Ca^{++} в воде и постепенной потерей содового характера при уменьшении содержания ионов Cl' , SO_4'' и Na' до незначительного (Воронков, 1965, стр. 24). В настоящее время процесс содообразования в почвенных растворах в общем уже заканчивается на Равнинном Алтае, а на основной части Северного Казахстана он находится лишь в начальной стадии развития.

Весьма пресные («ультрапресные») содовые воды (силикатно-гидрокарбонатные или гидрокарбонатно-силикатные), по-видимому, широко развиты на Крайнем Севере. Так, поверхностные воды Чукотки имеют очень малую минерализацию и гидрокарбонатный натриевый состав (Некрасов, 1962). Характерной особенностью этих вод является полное отсутствие ионов SO_4'' и ничтожное содержание Ca^{++} .

Слабовыраженные представители содового типа встречаются среди речных льдов и снегов. Причины образования их не установлены. Оригинальный химический состав проб льда, отобранных в нижней части крупного долинного ледника Центрального Кавказа, приведен в автореферате А. Г. Назарова (1968). Средний состав льда по четырем пробам следующий:

$$M_{0,02} \frac{\text{HCO}_3 57 \text{Cl} 26 [\text{SO}_4 17]}{\text{Na} 44 \text{NH}_4 38 [\text{Mg} 9 \text{Ca} 9]} .$$

Во льду присутствует NO_3' в количестве 0,28 мг/л. Происхождение биогенных компонентов (NH_4' , NO_3'), по-видимому, обусловлено загрязненностью льда.

Глава IV

СОДОВЫЕ ВОДЫ ГРУНТОВОГО И ДРУГИХ НЕГЛУБОКО ЗАЛЕГАЮЩИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ

Главным фактором формирования подземных вод зоны свободного водообмена является минеральный состав водовмещающих горных пород. Поэтому появление гидрокарбонатов натрия в грунтовых и других неглубоко залегающих подземных водах чаще всего обусловлено вещественным составом среды. Однако возникновение соды в водах рыхлых глинистых горных пород во многих случаях может быть объяснено реакциями катионного обмена, а в битуминозных породах — десульфатизацией.

Рассмотрим сначала образование содовых вод в изверженных породах, где генезис их представляется более простым. Воды современной коры выветривания изверженных пород довольно разнообразны, отражая различный минеральный состав водоносных пород. Главная масса этих вод все же обладает гидрокарбонатным кальциевым составом, поэтому всякие отклонения от этого «нормального» состава заслуживают внимания как возможные признаки наличия менее распространенных магматических пород. В частности, сульфатные воды нередко указывают на присутствие рудных тел. Результаты интерпретации химического состава более надежны при минерализации вод до 0,5—0,6 г/л, так как при возрастании минерализации возникают изменения, нарушающие первоначальные соотношения между ионами, и генетическая связь с породами утрачивается (Посохов, 1961). В аридном климате воды магматических массивов нередко имеют повышенную минерализацию.

В Центральном Казахстане огромные площади сложены изверженными породами различных типов. В условиях мелко-сопочного и мелкогорного рельефа, весьма характерного для названного региона, выделяются водоносные горизонты трещинных вод с местными областями питания, в пределах которых можно легко проследить связь химического состава вод с мине-

ральными особенностями труднорастворимых пород. Воды содового типа обычно формируются в обогащенных альбитом щелочных гранитах. На рис. 6 показан состав вод изверженных пород Центрального и Восточного Казахстана. Точки состава вод с минерализацией более 0,6 г/л попадают преимущественно в левую нижнюю четверть нижнего квадрата, т. е. такие воды

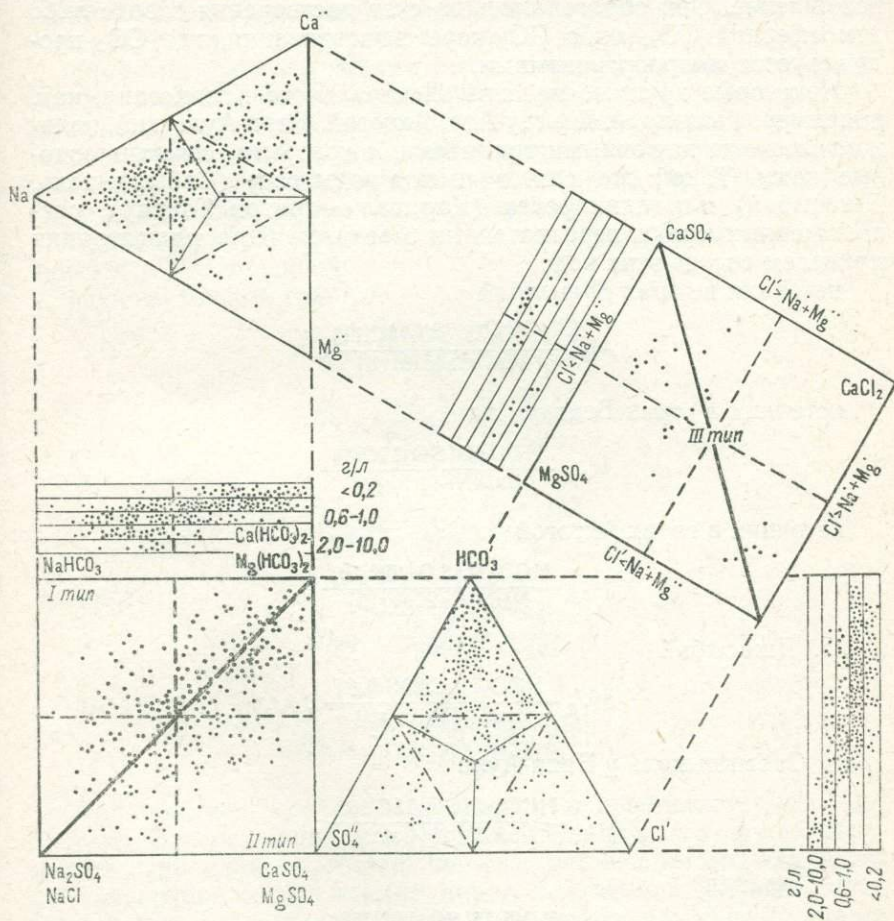


Рис. 6. Химический состав вод изверженных пород Центрального и Восточного Казахстана.

являются хлоридно-сульфатными натриевыми и принадлежат ко второму типу. Из рис. 6 также видно, что основная масса точек концентрируется вблизи диагонали нижнего квадрата. Воды подобного состава занимают промежуточное положение между первым и вторым типом. Однако имеются представители хорошо

выраженного первого (содового) типа. Это как раз воды, приобретающие минерализацию в изверженных породах щелочного типа. Происхождение же гидрокарбонатных ионов в данном случае нельзя связывать с выщелачиванием магматических пород, в которых карбонатные минералы встречаются редко. Гидрокарбонатные ионы здесь имеют воздушное или биохимическое происхождение. Они образовались за счет растворения в воде либо атмосферной CO_2 , либо CO_2 коры выветривания, где CO_2 продуцируется микроорганизмами.

Некоторые крупные массивы Центрального Казахстана, как, например, Кызылрай, Бектау-Ата, Актогой, Баян-Аульский, целиком сложены щелочными гранитами, с которыми связаны содовые воды. Такой же состав имеют воды озер (Сабындыколь, Джасыбай) и мелких речек (Каратал — приток Токрау), расположенных среди перечисленных массивов. Для иллюстрации приведем состав этих вод:

источник в горах Кызылрай

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 75 [\text{SO}_4 14 \text{Cl} 11]}{\text{Na} 47 \text{Ca} 45 [\text{Mg} 8]},$$

источник в горах Бектау-Ата

$$M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3 85 [\text{SO}_4 11 \text{Cl} 4]}{\text{Ca} 54 \text{Na} 44 [\text{Mg} 2]},$$

источник в горах Актогой

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 74 [\text{SO}_4 16 \text{Cl} 10]}{\text{Na} 65 [\text{Ca} 20 \text{Mg} 15]},$$

оз. Джасыбай

$$M_{1,2} \frac{\text{HCO}_3 71 [\text{Cl} 20 \text{SO}_4 9]}{\text{Na} 72 [\text{Mg} 19 \text{Ca} 9]},$$

оз. Сабындыколь у Баян-Аула

$$M_{1,0} \frac{\text{HCO}_3 75 [\text{SO}_4 15 \text{Cl} 10]}{\text{Na} 63 \text{Mg} 25 [\text{Ca} 12]},$$

р. Каратал

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 75 [\text{SO}_4 14 \text{Cl} 11]}{\text{Na} 47 \text{Ca} 45 [\text{Mg} 8]}.$$

Как явствует из приведенных формул, в щелочных гранитах формируются воды тройные: гидрокарбонатные кальциево-натриевые или натриево-кальциевые. При испарительном концентрировании подобных вод карбонаты кальция, очевидно, будут выпадать в осадок, в воде же наряду с хлоридами и сульфатами натрия будет накапливаться сода.

Повсеместное распространение типичных содовых вод установлено В. В. Климочкиным и Л. Ф. Климочкиной (1964) в северной части Хибин на Кольском полуострове. Хибинский щелочной массив в центральной и периферической частях сложен крупнозернистыми нефелиновыми сиенитами — фойяитами и хибинитами. Подземные воды в районе Хибин представлены двумя видами: 1) трещинными водами кристаллических и метаморфических пород допалеозойского и палеозойского времени, 2) порово-пластовыми водами рыхлых четвертичных отложений. Все эти воды довольно однообразны, являются сверхпресными (минерализация от 20 до 40—50 мг/л), преимущественно гидрокарбонатными натриевыми, реже гидрокарбонатными кальциево-натриевыми или хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми, принадлежат к хорошо выраженному первому типу.

Приведем характерные примеры этих вод, по данным Климочкина и Климочкиной:

гранито-гнейсы, граниты

$$M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 88 [\text{SO}_4 10 \text{Cl}_2]}{\text{Na} 83 [\text{Ca} 9 \text{Mg} 8]},$$

$$M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 97 [\text{SO}_4 2 \text{Cl}_1]}{\text{Na} 63 \text{Ca} 27 [\text{Mg} 10]},$$

хибиниты

$$M_{0,02} \frac{\text{HCO}_3 66 \text{Cl}_2 7 [\text{SO}_4 7]}{\text{Na} 87 [\text{Ca} 10 \text{Mg} 3]},$$

фойяиты

$$M_{0,04} \frac{\text{HCO}_3 69 \text{Cl}_2 5 [\text{SO}_4 6]}{\text{Na} 97 [\text{Ca} 2 \text{Mg} 1]},$$

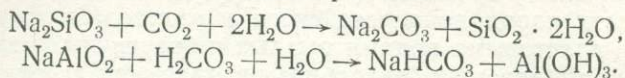
апатитовая руда

$$M_{0,03} \frac{\text{HCO}_3 70 [\text{Cl}_1 5 \text{SO}_4 15]}{\text{Na} 82 [\text{Ca} 11 \text{Mg} 7]}.$$

Аналогичным составом обладают порово-пластовые воды морены, флювиогляциальных, озерно-ледниковых и других отложений. Причиной формирования содовых вод в Хибинах является щелочной состав горных пород, слагающих данный район. Как видим, содовый тип лучше проявляется при низких грациях минерализации.

К. В. Филатовым (1964) в Амуро-Зeya-Буреинской депрессии изучены весьма пресные силикатные и силикатно-гидрокарбонатные воды. Согласно этому автору, класс силикатных и силикатно-гидрокарбонатных вод среди природных вод является начальным типом их формирования, первой стадией. По мере продвижения грунтовых вод, обогащенных кремнекислотой, в пониженные равнинные участки Амуро-Зeya-Буреинской депрессии,

увеличения минерализации грунтовой воды и обогащения ее анионами и катионами начинается переход силикатных вод в содовые. В растворе формируются гидрокарбонаты щелочных металлов, а SiO_2 и Al_2O_3 необратимо переходят в осадок в виде аморфного и кристаллического кремнезема и глинозема. Этот процесс идет с участием уголекислоты. Филатов изображает его в виде следующей схематической реакции:



Реакция грунтовой воды при этом постепенно переходит от кислой к нейтральной и щелочной.

Приведем некоторые результаты анализа гидрокарбонатно-силикатных и силикатно-гидрокарбонатных грунтовых вод Амуро-Зейского водораздела, по данным Филатова:

Ивтуган, родник

$$M_{0,088} \frac{\text{SiO}_3 65 \text{HCO}_3 26 [\text{Cl} 9]}{\text{Na} 74 [\text{Ca} 16 \text{Mg} 10]},$$

Черняево, родник

$$M_{0,064} \frac{\text{SiO}_3 50 \text{HCO}_3 50}{\text{Na} 87 [\text{Ca} 7 \text{Mg} 6]},$$

Беловеж, скважина, глубина 22 м

$$M_{0,1} \frac{\text{HCO}_3 48 \text{SiO}_3 43 [\text{Cl} 9]}{\text{Na} 65 [\text{Ca} 18 \text{Mg} 17]}.$$

В приведенных формулах, очевидно, присутствует не SiO_3 , а ион HSiO_3 . Воды такого состава удобнее было бы называть гидросиликатно-содовыми. Относительно высокое содержание в них кремнекислоты обусловлено присутствием соды.

Формирование содовых вод возможно в песках, песчаниках, конгломератах, представляющих собой продукт выветривания изверженных пород. Хотя эти породы практически нерастворимы, тем не менее они накладывают определенный отпечаток на содержащую свободную уголекислоту слабоминерализованную воду, поступающую в них непосредственно из атмосферы. Так, например, в зависимости от характера полевошпатовых зерен химический тип воды будет первым (альбит) или вторым (анортит).

Типичные содовые воды вскрыты скважинами и колодцами в песчаных массивах Большие Барсуки. В этих водах из катионов резко преобладает натрий, в анионном же составе гидрокарбонатный ион доминирует не во всех случаях, в водах повышенной минерализации он уступает первенство иону хлора. Просмотр имеющихся материалов по грунтовым водам песчаных массивов Приаралья показывает, что воды, содержащие гидро-

карбонаты натрия, почти повсеместно развиты в Больших Барсуках и очень часто встречаются среди Каракумских и Арысь-кумских песчаных массивов (Посохов, 1960).

Приведем состав колодезных вод в Больших Барсуках: колодец у пос. Жалтырь

$$M_{3,3} \frac{Cl36SO_434HCO_330}{Na82[Mg10Ca8]},$$

колодец у сора Соркудук

$$M_{2,8} \frac{Cl77[HCO_315SO_48]}{Na89[Ca8Mg3]},$$

колодец в южной части Аяккумов

$$M_{0,6} \frac{HCO_369[SO_419Cl12]}{Na50Ca29[Mg21]},$$

колодец на полуострове Куланды

$$M_{3,8} \frac{Cl63HCO_326[SO_411]}{Na96[Mg2Ca2]}.$$

Исключение, по-видимому, представляют пески Малые Барсуки, расположенные рядом с Большими Барсуками, в водах которых гидрокарбонаты натрия не обнаружены. Отмеченное обстоятельство объясняется, возможно, различиями в минеральном составе песков. По А. Л. Яншину (1953), пески Малые Барсуки представляют собой редкий пример крупного массива, сформированного из песчаных отложений одного генезиса и возраста. Они почти мономинеральны, состоят из сильно глинистых кварцевых песков, закрепленных в настоящее время растительностью. Массивы Больших Барсуков по материалу гетерогенны, состоят из разнообразных минералов. Содержание кварца в них изменяется от 60 до 98%, полевых шпатов — от 0,5 до 15%, отмечаются различия в наборе акцессорных минералов. Точно так же Приаральские Каракумы сложены песками различного возраста и происхождения.

Отметим, кстати, что, по данным А. Г. Гаеля и др. (1950), в песках Приаралья встречается калиевый полевой шпат, содержание которого достигает 6,7%.

Не менее типичные содовые воды приурочены к олигоценовым и миоцен-олигоценовым отложениям Тургайской впадины. На отдельных участках северной части Тургайской впадины миоцен-олигоценовый горизонт сложен глауконито-кварцевыми железистыми песками. В последних формируются гидрокарбонатные натриевые воды. Ниже приведен состав вод из миоцен-олигоценовых песков в пределах Лисаковского железорудного месторождения:

скважина 625, глубина 10 м

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 73 [\text{Cl} 18 \text{SO}_4 9]}{\text{Na} 72 [\text{Ca} 18 \text{Mg} 10]},$$

скважина 2004, глубина 10 м

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3 67 [\text{SO}_4 17 \text{Cl} 16]}{\text{Na} 79 [\text{Ca} 16 \text{Mg} 5]}.$$

Обращает на себя внимание высокое содержание в водах гидрокарбонатов натрия.

Аналогичный химический состав имеют воды источника Сагандайбулак в Бет-Пак-Дале, вытекающего из трещин в красных песчаниках:

$$M_{0,7} \frac{\text{HCO}_3 59 \text{SO}_4 25 [\text{Cl} 16]}{\text{Na} 91 [\text{Mg} 6 \text{Ca} 3]}.$$

Подобная же зависимость химического состава вод от характера водовмещающих пород найдена М. Е. Королевым (1964) путем анализа водных вытяжек из пород разного петрографического состава. В Заангарье с тунгусской угленосной свитой, представленной переслаивающимися песчаниками, алевролитами, аргиллитами, пластами каменных углей, конгломератами и брекчиями, связаны трещинно-пластовые воды. Последние относятся к гидрокарбонатному классу; группа же вод в зависимости от литологии пород либо кальциевая, либо магниевокальциевая, либо кальциево-натриевая.

Приведем обобщенную формулу гидрокарбонатных кальциево-натриевых вод (Королев, 1964, стр. 109):

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 87 - 90 [\text{SO}_4 0 - 12]}{\text{Na} 58 - 66 \text{Ca} 26 - 41 [\text{Mg} 0 - 6]}.$$

Из формулы ясно вырисовывается принадлежность вод к ярко выраженному содовому типу.

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

мульдах Центрального Казахстана, сложенных кремнистыми известняками, нами были обнаружены чуждые для этих пород воды содового типа (Посохов, 1960).

В монографии Королева (1964) помещен богатый материал по химическому составу подземных вод. При знакомстве с этим материалом можно заметить, что содовые воды приурочены к Усть-Ангарским известнякам в бассейне р. Татарки. Ниже приводится обобщенная формула этих вод

$$M_{0,18-0,20} \frac{\text{HCO}_3 87 - 90[\text{SO}_4 5 - 11\text{Cl} - 7]}{\text{Na} 52 - 61\text{Ca} 30 - 37[\text{Mg} 2 - 16]}.$$

Более типичные содовые воды залегают в Дашкинских известняках (Дашкинская синклиналь)

$$M_{0,09} \frac{\text{HCO}_3 91[\text{SO}_4 6\text{Cl} 3]}{\text{Na} 71[\text{Ca} 16\text{Mg} 13]}.$$

М. Е. Королевым были исследованы водные вытяжки из известняков. Химический состав водных вытяжек следующий:

Усть-Ангарский известняк (бассейн р. Татарки)

$$M_{0,06} \frac{\text{HCO}_3 90[\text{Cl} 10]}{\text{Ca} 62[\text{Mg} 19\text{Fe} 18]}.$$

Дашкинский известняк (Дашкинская синклиналь)

$$M_{0,07} \frac{\text{HCO}_3 91[\text{Cl} 9]}{\text{Ca} 76[\text{Mg} 15\text{Fe} 9]}.$$

Как видим, катионный состав водных вытяжек существенно отличен от состава подземных вод, омывающих известняки. Стало быть, через толщу известняков фильтруется вода, обогащенная солями в других породах.

Перейдем теперь к обсуждению более сложных вопросов о процессах взаимодействия грунтовых вод с почвами, в результате которых формируются содовые воды и содоносные почвы. Процессы накопления солей в почвах всегда в большей или меньшей степени обязаны испарению поверхностных или грунтовых вод. При неглубоком залегании грунтовые воды являются источником засоления почв. В условиях «гидроморфного» (Ковда, 1960) почвообразовательного процесса (в естественной обстановке или при орошении) воды, восходящие по капиллярам 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 и вызывают соленакопление в ней. Чем выше минерализация, тем быстрее и тем с большей глубины в пределах

зоны капиллярного поднятия грунтовые воды могут вызвать засоление почвы.

По В. А. Ковда (1960), в среднем можно принять, что при минерализации грунтовых вод 10—15 г/л в условиях средней зоны Азии, Африки и Европы критическая глубина выражается величиной около 2,0—2,5 м. При минерализации 1—2 г/л грунтовые воды в условиях дренажа и орошения могут залегать на глубине 1,0—1,5 м, не вызывая засоления почвы.

Существенное значение имеет химический состав грунтовых вод. В обычных условиях «критическая минерализация» хлоридно-сульфатных вод составляет в среднем 2—3 г/л, а щелочных содовых вод ее величина принимается равной 0,7—1,0 г/л.

При высокой стадии засоления на поверхности почвы образуется корка солей, которая, будучи генетически связана с грунтовыми водами, в той или иной степени отражает их состав.

Содовое засоление почв вследствие исключительной токсичности соды занимает особое место. Согласно Н. И. Кондорской (1965), основные районы распространения солонцов, солончаков и солонцеватых почв содового, сульфатно-содового, хлоридно-содового и содово-сульфатного типов засоления занимают более 15—20% общей площади СССР. Кроме того, имеются районы ограниченного и очагового засоления, а также единичные случаи содового засоления.

Более всего содовое соленакопление в почвах СССР развито в лесостепной и отчасти степной зонах, простираясь с запада (Молдавия) на восток (низовье Амура) вдоль 50—55° северной широты с отклонениями к северу и югу. В условиях теплого климата содовое соленакопление тяготеет к аллювиальным террасам рек и озер, где щелочные грунтовые воды расположены близко к поверхности. В катионном составе водных вытяжек содовых почв преобладают ионы натрия, а среди анионов обычно доминируют ионы HCO_3^- . Следует подчеркнуть, что причины содового засоления почв многообразны и во многих случаях все еще недостаточно ясны (Егоров, 1961).

Проникая в почвенный слой, грунтовые воды подвергаются существенной трансформации, и поэтому, естественно, состав почвенных растворов и солей не всегда аналогичен таковому грунтовых вод. Уже при капиллярном поднятии происходит некоторая дифференциация ионного состава грунтовых вод вследствие различной скорости диффузии солей (Посохов, 1968).

Растворимые соли присутствуют в самом почвенном покрове (твердая фаза) и в почвенных растворах (водная фаза), заполняющих капиллярные поры в почвах. Между солевым составом почвенного покрова, с одной стороны, и химическим составом грунтовых вод — с другой, существует определенная взаимосвязь. Можно считать доказанным, что соли в почвах нака-

пливаются преимущественно в результате поднятия грунтовых вод по капиллярам в верхние горизонты и испарения с поверхности почвы. Таким образом, грунтовые воды, проникая в почвы, фактически становятся почвенными растворами. Сода может поступать и аккумулироваться в почвах в готовом виде из поднимающихся по капиллярам грунтовых вод соответствующего состава, но может продуцироваться и самой почвой и уже из нее переноситься в грунтовый поток с промывными водами. Здесь мы остановимся именно на тех процессах содообразования, в которых активную роль играет сама почва.

В почвах накапливаются следующие ионы: CO_3'' , HCO_3' , Cl' , SO_4'' , NO_3' , NO_2' , Ca'' , Mg'' , Na' , K' . Из них ионы NO_2' , NO_3' и в значительной степени K' — биогенного происхождения. Генезис остальных ионов более сложный. Грунтовые воды в почвах подвергаются метаморфизации, главными факторами которой являются испарение, колебания температуры, жизнедеятельность растений, животных и человека. Особое значение как фактор метаморфизации в почвенных условиях приобретает почвенный поглощающий комплекс, обладающий большой емкостью поглощения. В зависимости от минерализации и состава почвенного раствора поглощающий комплекс извлекает из растворов то двухвалентные катионы щелочных земель, то одновалентные катионы щелочных металлов и тем самым регулирует выпадение из раствора в твердую фазу тех или иных солей.

Н. И. Базилевич (1965) выделяет одиннадцать стадий (фаз) метаморфизации химического состава почвенных растворов, которые знаменуются появлением соды в начальных стадиях и полным ее исчезновением в конечных стадиях. Первые четыре фазы характеризуются концентрированием пресных гидрокарбонатных магниево-кальциевых растворов, содержащих небольшое количество Cl' и SO_4'' , до сульфатно-содовых и хлоридно-содовых растворов. На этих стадиях происходит сорбция Ca'' и Mg'' почвенными коллоидами, увеличивается щелочность и накапливаются сульфаты и хлориды.

На пятой и шестой фазах начинается интенсивное поглощение Na' и вытеснение обменных Ca'' и Mg'' , обеднение раствора ионами CO_3'' и HCO_3' вследствие выпадения CaCO_3 и MgCO_3 в осадок. В результате формируются содово-сульфатные и содово-хлоридные растворы высокой концентрации.

Восьмая и девятая фазы характеризуются растворением карбонатов щелочных земель в растворе Na_2CO_3 и гипса в растворе NaCl . На этих стадиях подавляется образование соды и накапливается Na_2SO_4 , MgSO_4 и NaCl ; в результате формируются бессодовые хлоридно-сульфатные магниево-натриевые растворы очень высокой концентрации.

Десятой и одиннадцатой фазам присуще полное насыщение растворов сульфатом натрия и выпадение его в осадок, продол-

жение интенсивного вхождения Na^+ в поглощенный комплекс, сопровождающееся вытеснением обменного Ca^{++} и Mg^{++} . В почвенных растворах появляются новые ассоциации в виде MgCl_2 и, возможно, CaCl_2 . Сульфаты в этом случае выпадают в форме мирабилита и гипса при концентрации растворов до 250—270 г/л. Иногда образуется комплексная соль глауберит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{CaSO}_4$).

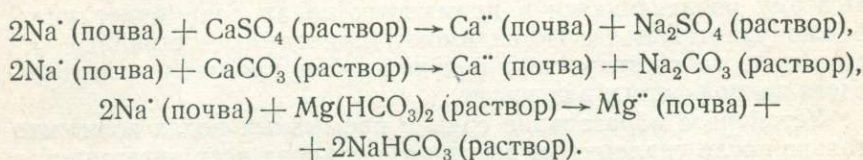
Таким образом, формирование содовых солончаков можно рассматривать как один из этапов прогрессивного засоления почвенного слоя. Нарисованная схема метаморфизации почвенных растворов при их концентрировании и взаимодействии с поглощенным комплексом пока не подтверждена опытными данными. Придавать этой схеме универсальное значение вряд ли можно, так как трансформация почвенного раствора может идти другими путями, минуя содовую стадию. Здесь, очевидно, будут иметь значение исходный состав грунтовых вод и биохимические явления, происходящие в почвах. Однако П. С. Панин (1968) считает, что данная схема более полно отражает общий ход соленакопления в почвенных толщах, а в обратном направлении она сравнительно хорошо согласуется с порядком выщелачивания почв при промывках (стр. 29). Под «обратным направлением» здесь подразумевается противоположный ход метаморфизации химического состава почвенных растворов, наблюдаемый в процессе их рассоления. В ходе рассоления почв при соответствующих условиях тоже образуется сода, которая нисходящими токами вносится в водоносный горизонт, что иногда приводит к формированию грунтовых вод первого типа.

П. С. Панин (1968) посвятил монографию процессам вымывания солей при промывках засоленных почв, или процессам солеотдачи. Под солеотдачей почвы понимается процесс вымывания солей из почвенной толщи нисходящими токами фильтрующихся промывных вод. Опытные данные названного автора позволяют наметить некоторые закономерности нисходящего движения солей с фильтрующимися промывными водами. Первые порции профильтровавшихся вод всегда имеют наибольшую минерализацию. По мере увеличения объема профильтровавшейся воды концентрация солей от одной пробы к другой постепенно снижается.

В результате стекания вниз минерализованных вод будет происходить засоление грунтовых вод. По данным А. Т. Морозова (1956), впервые начавшего изучать движение растворов солей с разной плотностью в почвенно-грунтовых средах, высококонцентрированные растворы с повышенной плотностью образуются в верхних горизонтах почвенной толщи при испарении капиллярно поднимающихся минерализованных грунтовых вод. Вследствие повышенного удельного веса эти растворы струйками опускаются в нижние слои водоносных пород, вытесняя из них

менее минерализованные воды. Благодаря такому перемещению, по мнению Морозова, в условиях аридного климата в нижних слоях рыхлых толщ аккумулируются высокоминерализованные воды и рассолы. Подобные опыты на четырехметровых колоннах, проведенные М. Г. Валяшко с сотрудниками (1963), полностью подтвердили выводы Морозова.

Как следует из опытов Панина, сода образуется в тех или иных количествах при промывках почв различных типов засоления (хлоридного, сульфатного, содового). В процессе солеотдачи уменьшается концентрация солей в фильтрационных водах и одновременно изменяется их химический состав. Благодаря течению обменных реакций в промывных водах появляются вторичные соли:



Подобные изменения были прослежены путем анализа фильтратов, отобранных при промывке двухметровых монолитов почв.

К хлориднозасоленным относятся почвы, содержащие NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 и гипс. Подвергнутые Паниным выщелачиванию хлориднозасоленные почвы содержали, кроме того, карбонаты щелочных земель (в среднем 9—11% в пересчете на CaCO_3). При промывках карбонаты, участвовавшие во внутрипочвенных реакциях, образовывали гидрокарбонатные соли. Наряду с гидрокарбонатами Ca^{++} и Mg^{++} на всем протяжении опытов промывная вода содержала двууглекислую соду (NaHCO_3) в количестве не более 1,6 мг-экв/л. Вымывалась также нормальная сода (Na_2CO_3), концентрация которой не превышала 0,3—0,6 мг-экв/л. На основании этих данных Панин приходит к выводу, что наличие соды в промывных водах свидетельствует о возможности передвижения ее с потоком соленых грунтовых и подземных вод в рыхлых водопроницаемых породах и способности накапливаться вместе с ними в районах аккумуляции (1968, стр. 120). Указанный вывод не согласуется с мнением Е. Н. Ивановой (1935) о невозможности перемещения соды с другими растворами солей, содержащими катионы кальция и магния.

Позволим себе высказать некоторые соображения по данному вопросу. В таблицах, помещенных в книге Панина, фигурирует средний состав почвенных растворов, полученных при промывках солончаков в монолитах. В табл. 4 приведен типичный состав почвенного раствора. Такой раствор в природе реально существовать не может, поскольку здесь вместе с содой присутствуют ее антагонисты CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 . Хлориды магния под-

Средний химический состав (г/л) почвенного раствора по П. С. Панину
Точка 24, среднее из трех проб

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	NaHCO_3	Na_2CO_3	CaCl_2	MgCl_2	NaCl	CaSO_4	Сумма солей
0,219	0,063	0,042	0,971	6,32	49,1	5,74	62,445

вергаются в воде гидролизу с образованием свободной кислоты. Поэтому появляющаяся в промывных водах сода будет неизбежно уничтожаться. По-видимому, приведенный странный состав водного раствора был получен путем произвольного пересчета ионной формы в солевую.

Устойчивое образование соды в промывных водах возможно только после удаления из почвенного покрова всех антагонистов соды. Подобная стадия не была достигнута Паниным, так как на последнем пятом этапе его опытов в промывных водах обнаружился сульфат кальция. В связи с этим мы сомневаемся в правильности выводов цитируемого автора в способности соды мигрировать вместе с такими солями, как сульфаты и хлориды кальция и магния.

К почвам с сульфатно-хлоридным засолением относятся такие разновидности, в почвенных растворах которых преобладают хлориды, в значительных количествах содержатся сульфаты и присутствуют карбонаты. Здесь, так же как и в предыдущих промывках, последний этап солеотдачи не был завершен, поскольку гипс не был полностью выщелочен из почв. В отличие от хлориднозасоленных, в составе этих почв отсутствует CaCl_2 и присутствует MgSO_4 .

При промывке сульфатнозасоленных почв образуются главным образом вторичные сульфатные соли (Na_2SO_4 , MgSO_4).

Содовозасоленные почвы и содовосульфатные солончаки всегда в большей степени, чем другие почвы, насыщены обменным натрием, количество которого нередко достигает 50—60 и даже 80—90% емкости обмена (Панин, 1968). В процессе промывок содовозасоленных почв Паниным прослежено четыре этапа солеотдачи. На первом и втором этапах вымываются в основном первичные соли: хлориды натрия, сульфаты магния и натрия, а также двууглекислая сода. На третьем этапе солеотдачи преобладающая часть солей (85—98%) состоит из двууглекислой и нормальной соды. На четвертом этапе наряду с содой и гидрокарбонатами кальция появляется новая вторичная соль—гидрокарбонаты магния.

Подведем итоги. Данные экспериментальных исследований Панина убеждают нас в том, что формирование грунтовых вод содового типа возможно в результате искусственного или естественного промывания только содоносных почв. При фильтрации же вод через почвы хлоридного или сульфатного засоления сода появляется в отдельных пробах в таких незначительных количествах, что вряд ли она может изменить химический тип грунтовой воды. К тому же влияние соды будет нейтрализоваться присутствующими в этом случае в промывных водах солями-антагонистами ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$).

Глава V

АРТЕЗИАНСКИЕ ВОДЫ СОДОВОГО ТИПА

Воды артезианских бассейнов, в особенности крупных, по минерализации и химическому составу весьма разнообразны. Содовые воды в артезианских бассейнах могут быть холодными или термальными, газовыми или безгазовыми. На формирование содовых вод оказывает существенное влияние как температура, так и газовый фактор, в особенности присутствие углекислоты. В зависимости от этих факторов формируются различные генетические модификации вод содового типа. Поэтому среди них рационально различать холодные, термальные и газовые воды. В данной главе мы познакомимся только с холодными водами содового типа, которые чаще бывают пресными и реже солоноватыми. Они приурочены обычно к не очень глубоко залегающим водоносным горизонтам артезианских бассейнов с интенсивным или замедленным водообменом. В отдельных случаях температура этих вод повышается до 20—30°. Однако вряд ли такая температура оказывает заметное влияние на формирование гидрокарбонатных натриевых вод. О происхождении типичных термальных и газовых вод содового типа сказано в следующих главах.

Пресные, а иногда солоноватые воды артезианских бассейнов Казахстана относятся преимущественно к содовому типу. В юрском артезианском бассейне г. Караганды воды с минерализацией 0,6—0,7 г/л принадлежат к содовому типу (рис. 7). На более высокой стадии минерализации концентрация в водах HCO_3' резко снижается, тип становится вторым, появляется CaSO_4 . Водовмещающей породой здесь является конгломерато-песчаниковая свита юры. Содовый состав вод можно объяснить двумя причинами. Во-первых, в области питания на севере развита эффузивная толща силура-девона, в которой тоже распространены содовые воды, во-вторых, конгломераты чаще всего состоят из альбитофиров.

В меловых отложениях Прииртышья, залегающих на глубине 300—800 м, заключен мощный артезианский горизонт. Он представлен толщей глауконитовых песков, подстилается глинами

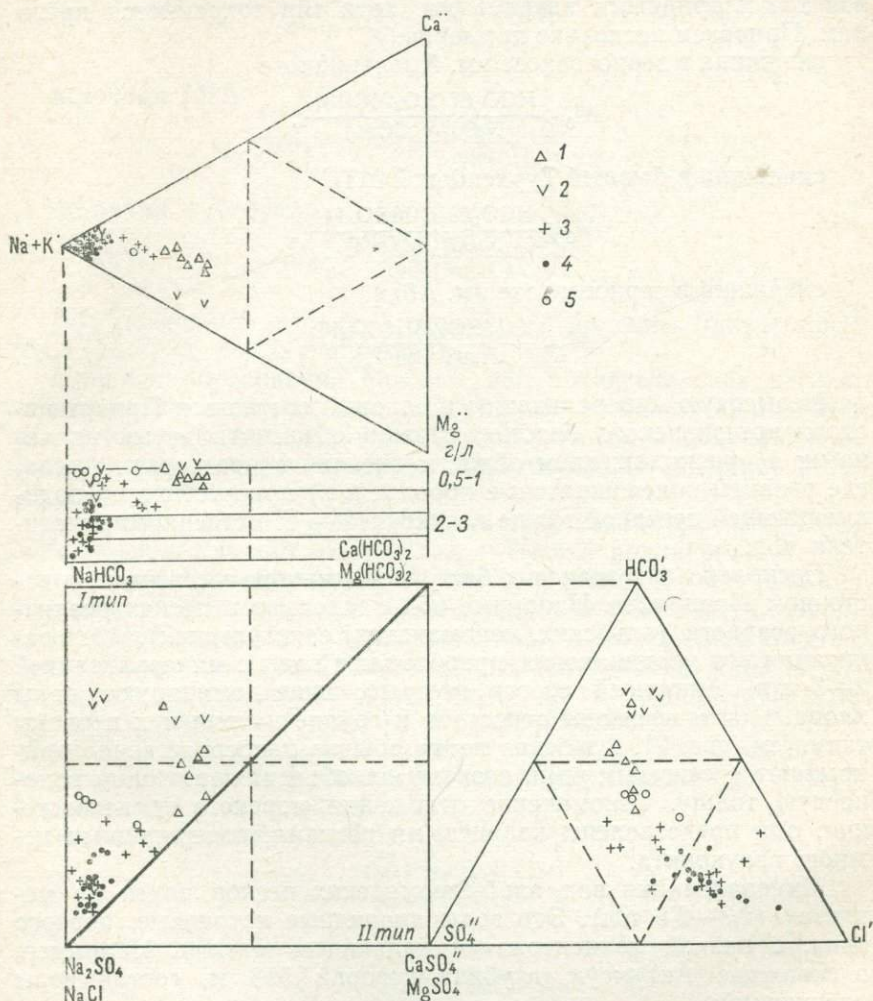


Рис. 7. Химический состав вод некоторых артезианских бассейнов Казахстана. 1 — Карагандинский, 2 — Прииртышский, 3 — Приаральский, 4 — Кызылкумский, 5 — Чуйский.

нижнего мела и прикрыт третичными глинами. Минерализация вод скважин, расположенных по правобережью Иртыша, составляет 0,5—0,7 г/л, в левобережных же скважинах она увеличивается до 1,4—5,7 г/л. По химическому составу в первом случае

мы имеем гидрокарбонатные натриевые воды хорошо выраженного первого типа. Такой же состав вод сохраняется в некоторых скважинах левобережья. При минерализации 2,9 г/л воды становятся хлоридными натриевыми, хотя тип сохраняется прежним. Приведем несколько примеров:

скважина в зерносовхозе им. Хмельницкого

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3 67 [\text{SO}_4 20 \text{Cl} 13]}{\text{Na} 90 [\text{Mg} 6 \text{Ca} 4]},$$

скважина в бывшей Турксибской МТС

$$M_{0,7} \frac{\text{HCO}_3 68 [\text{Cl} 18 \text{SO}_4 14]}{\text{Na} 93 [\text{Ca} 4 \text{Mg} 3]},$$

скважина в зерносовхозе им. Абая

$$M_{2,8} \frac{\text{Cl} 55 \text{SO}_4 28 [\text{HCO}_3 17]}{\text{Na} 93 [\text{Ca} 4 \text{Mg} 3]}.$$

Невысокую минерализацию и содовый состав вод Прииртышского артезианского бассейна можно объяснить двумя причинами: 1) расположением области питания в предгорьях Алтая, где развиты полевошпатовые породы, и 2) присутствием в водовмещающей песчаной толще глауконита — естественного смягчителя вод.

Несколько артезианских бассейнов имеется в северном и восточном Приаралье. Напорные воды залегают в песках различного возраста (альбских, сеноманских, саксаульских). Минерализация вод неодинаковая, преобладают воды с минерализацией 2—3 г/л. Анионный состав пестрый, чаще доминируют ионы хлора. Почти все воды относятся к группе натрия и к первому типу (см. рис. 7). Альбские пески обычно непосредственно прикрываются сеноманскими, поэтому их объединяют в одну водонесущую толщу. Сеноманские отложения морского происхождения; они представлены кварцевыми песками, содержащими немного глауконита.

Минерализация вод альб-сеноманских песков почти не меняется (2,3—2,6 г/л). Это воды хлоридные натриевые, первого типа, с низкой концентрацией кальция и магния. Например, в скважине Актумсук, глубина которой 528 м, состав воды следующий:

$$M_{2,5} \frac{\text{Cl} 59 [\text{SO}_4 22 \text{HCO}_3 19]}{\text{Na} 96 [\text{Ca} 3 \text{Mg} 1]}.$$

Глубина залегания подземных вод в саксаульских отложениях колеблется в значительных пределах: в центральных частях синклинальных прогибов она, вероятно, достигает 100—150 м, в местах разгрузки подземных вод снижается до нуля. Воды источников, связанных с этой толщей, несмотря на высо-

кую минерализацию (3—5 г/л), относятся к содовому типу. Так, в источнике Сарке на западном побережье залива Тщebas воды имеют такой состав:

$$M_{3.2} \frac{Cl56SO_425[HCO_319]}{Na95[Mg4Ca1]},$$

источник Мий

$$M_{4.6} \frac{Cl64HCO_329[SO_47]}{Na96[Ca3Mg1]},$$

источник Тубебулак

$$M_{4.2} \frac{Cl64[HCO_322SO_414]}{Na98[Mg1Ca1]}.$$

Два последних источника отличаются высоким содержанием соды (20—25% экв.), т. е. около 1 г/л.

Причина образования содовых вод в саксаульских песках, возможно, заключается в их минеральном составе. Важно отметить, что слагающие эту свиту пески и глины в подавляющем большинстве разрезов Северного Приаралья не содержат извести (Яншин, 1953).

В южной части Тургайской впадины находится небольшой артезианский бассейн Мын-Булак («Тысяча родников»). В пределах этого бассейна нами зарегистрировано 165 восходящих источников (Посохов, 1944). Основной водоносный горизонт здесь сосредоточен в глауконитово-кварцевых среднезернистых палеоценовых песках. Температура изливающейся воды летом 9,5—10°, т. е. она немного выше средней годовой температуры данной местности (9—9,5°). Минерализация вод источников обычно 0,7—0,9 г/л. По анионному составу — они смешанные, по катионному — натриевые с низким содержанием Ca^{++} и Mg^{++} , первого типа, т. е. содовые:

источник Мын-Булак № 1

$$M_{0.7} \frac{SO_441HCO_335[Cl24]}{Na90[Ca6Mg4]},$$

источник Мын-Булак № 2

$$M_{0.9} \frac{SO_442Cl31HCO_327}{Na91[Ca6Mg3]}.$$

Ярко выраженный содовый тип воды Мынбулакского артезианского бассейна, по-видимому, отражает минеральный состав среды (глауконит), в которой он формируется.

В артезианском бассейне в Северных Кызылкумах напорные воды залегают на глубине примерно от 30 до 100 м. Величина напора местами достигает 60—80 м. На большей части территории бассейна минерализация вод колеблется от 1,7 до 3,2 г/л

и только в некоторых источниках увеличивается до 5 г/л. Химический состав вод однообразен: все они сульфатно-хлоридные натриевые, хорошо выраженного содового типа; их состав следующий:

источник Сарыбулак

$$M_{1,7} \frac{Cl56SO_4^{27}[HCO_3^{17}]}{Na94[Mg4Ca2]},$$

источник в урочище Далта

$$M_{2,6} \frac{Cl51SO_4^{30}[HCO_3^{19}]}{Na93[Ca4Mg3]}.$$

Возраст водоносных песков одними исследователями датируется сеноном, а другими — сеноманом. Последнее, по-видимому, ближе к истине. Сравнивая характеризуемые воды с водами альб-сеноманских песков предыдущих артезианских бассейнов Северного Приаралья, можно заметить поразительное сходство их химического состава, что наводит на мысль об идентичности обстановки, в которой формируются те и другие воды. Возможно, и здесь содовый состав объясняется присутствием в водоносных песках глауконита. В статье В. И. Самодурова (1955) имеется указание на наличие глауконита в нижних горизонтах сеноманского яруса.

Гидрогеологическими исследованиями доказано широкое распространение артезианских вод в Чуйской впадине. Более мощный по дебиту водоносный горизонт оказался приуроченным к сеноманскому ярусу. Водовмещающая толща сеномана представлена мелкозернистыми кварцево-слюдистыми песками с редким гравием и мелкой галькой. Температура вод в самоизливающихся скважинах колеблется от 22 до 28°. Минерализация вод варьирует от 0,6 до 0,8 г/л. Анионный состав вод горизонта смешанный, из катионов резко преобладает натрий. Обращает на себя внимание низкая концентрация катионов кальция и магния. Тип вод — первый (содовый). Приведем примеры:

скважина № 11, глубина 350 м, температура 25,8°

$$M_{0,6} \frac{HCO_3^{41}Cl^{30}SO_4^{29}}{Na95[Ca3Mg2]},$$

скважина у совхоза Джувантюбе, глубина 300 м

$$M_{0,6} \frac{Cl^{42}HCO_3^{34}[SO_4^{24}]}{Na28[Ca9Mg9]}.$$

Рассматриваемые артезианские бассейны обладают благоприятными условиями для питания и стока подземных вод. Этим объясняется их сравнительно невысокая минерализация. Содовый же их тип скорее всего связан с минеральным составом

пород либо в области питания, либо в самом водоносном горизонте.

Ранее автором (Посохов, 1957) была высказана следующая точка зрения на генезис химического состава подземных вод Приаралья. Как известно, Арало-Туранская низменность неоднократно затоплялась морскими водами. Последняя трансгрессия моря в Приаралье происходила в четвертичный период. В результате этих трансгрессий толщи пород, слагающих Приаральскую низменность, оказались пропитанными морскими водами, которые в верхних горизонтах к данному времени полностью замещены континентальными водами, а в нижних горизонтах частично сохранились и постепенно выносятся на поверхность в области разгрузки.

Поскольку в настоящее время минерализация подземных вод в Приаралье намного ниже морской, следует полагать, что эти воды уже подверглись значительному разбавлению. Однако они до сих пор сохранили свой хлоридный состав, хотя значительно обогатились сульфатами и гидрокарбонатами. Таким образом, воды альб-сеноманских и саксаульских толщ возникли вследствие смешения погребенных морских вод с пресными континентальными водами, и в ходе дальнейшего своего развития после неоднократного водообмена они в конечном счете полностью лишатся примеси морских солей. Появление соды в характеризующих артезианских водах можно рассматривать как показатель далеко зашедшего процесса рассоления водоносных толщ. На последней стадии рассоления происходит десорбция поглощенного натрия из пород. Главную роль в смягчении вод здесь, по-видимому, сыграл глауконит, а не поглощенный комплекс морских глинистых отложений.

Содовые воды широко развиты в области распространения напорных водоносных горизонтов в третичных и древнекаспийских отложениях Восточного Предкавказья, названной Терско-Кумским артезианским бассейном (Шагоянц, 1959). Третичные отложения, слагающие этот бассейн, образуют синклинали впадину. На площади Терско-Кумской равнины напорные воды залегают на глубине от 40 до 200 м. Водосодержащими породами являются в юго-западной части пески с включениями гальки, на остальной же большей части площади мелкозернистые пески. Минералогический состав водоносных песков не охарактеризован.

Наиболее типичные содовые воды встречены в древнекаспийских и апшеронских отложениях.

Воды древнекаспийских отложений имеют следующий состав: скважина 1111 в Караногайском районе

$$M_{0,6} \frac{HCO_3 87 [SO_4 8 Cl 5]}{Na 90 [Mg 7 Ca 3]},$$

скважина 1112 в Казбегском районе

$$M_{0,7} \frac{\text{HCO}_3 77 [\text{SO}_4 16 \text{Cl} 7]}{\text{Na} 92 [\text{Ca} 5 \text{Mg} 3]} ,$$

скважина 1120 в Кизлярском районе

$$M_{0,9} \frac{\text{HCO}_3 85 [\text{Cl} 9 \text{SO}_4 6]}{\text{Na} 95 [\text{Mg} 3 \text{Ca} 2]} .$$

Воды апшеронского водоносного горизонта имеют следующий состав:

скважина 1083, колхоз «Овцевод»

$$M_{0,7} \frac{\text{HCO}_3 73 \text{Cl} 25 [\text{SO}_4 2]}{\text{Na} 69 [\text{Ca} 16 \text{Mg} 15]} ,$$

скважина 1098, хут. Серова

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3 90 [\text{Cl} 10]}{\text{Na} 72 [\text{Mg} 17 \text{Ca} 11]} ,$$

скважина 1099, племхоз «Бакрес»

$$M_{0,6} \frac{\text{HCO}_3 89 [\text{Cl} 6 \text{SO}_4 5]}{\text{Na} 77 [\text{Mg} 14 \text{Ca} 9]} ,$$

скважина 1102 в 6 км от «Бакреса»

$$M_{0,8} \frac{\text{HCO}_3 89 [\text{Cl} 11]}{\text{Na} 82 [\text{Mg} 11 \text{Ca} 7]} ,$$

скважина 1106, Карангой № 11

$$M_{0,9} \frac{\text{HCO}_3 99 [\text{Cl} 1]}{\text{Na} 78 [\text{Ca} 14 \text{Mg} 8]} ,$$

скважина 1133, совхоз «Бажиган»

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 90 [\text{Cl} 7 \text{SO}_4 3]}{\text{Na} 76 [\text{Mg} 16 \text{Ca} 8]} .$$

По преобладающим ионам эти воды следует назвать почти чистыми гидрокарбонатными натриевыми слабоминерализованными растворами.

Водоносные горизонты Терско-Кумской впадины, связанные с прослоями песков, залегающих среди глин, наклоняясь от крыльев впадины к осевой ее части, испытывают общее погружение на восток под дно Каспийского моря.

С. А. Шагоянц, из монографии которого заимствованы все приведенные выше данные, установил зональное распределение вод по химическому составу и минерализации в Терско-Кумском артезианском бассейне. В направлении движения потоков напорных вод гидрохимические зоны чередуются в такой последовательности: гидрокарбонатные кальциевые, сульфатные натрие-

вые, гидрокарбонатные натриевые, хлоридно-гидрокарбонатные натриевые, хлоридные натриевые и хлоридные кальциевые.

Формирование химического состава напорных вод наиболее изученных древнекаспийского и апшеронского горизонтов, согласно Шагоянцу, осуществляется следующим образом. При движении от областей питания на северо-восток слабоминерализованные гидрокарбонатные кальциевые воды в результате катионного обмена и обогащения сульфатами превращаются в сульфатные натриевые, которые в свою очередь при дальнейшем движении под воздействием катионного обмена и восстановления сульфатов в органической среде превращаются в гидрокарбонатные натриевые воды. Восстановление сульфатов, сопровождающееся выделением сероводорода, наличие которого характерно для вод северо-восточных и восточных участков бассейна, обусловлено влиянием органических веществ, содержащихся в иловых песках водоносных горизонтов, а также углеводородных газов, присутствующих в водах этой части бассейна. Что же касается хлоридно-гидрокарбонатных натриевых и хлоридных натриевых вод, то они образовались при смешении фильтрационных континентальных вод с погребенными морскими водами.

Если принять во внимание, что территория Терско-Кумского бассейна в недалеком геологическом прошлом была покрыта морскими водами, то изложенная трактовка генезиса гидрохимических зон представляется вполне правдоподобной. Поглощенный комплекс морских отложений и вообще пород, некогда находившихся в соприкосновении с морскими водами, должен быть существенно натриевым. Поэтому при фильтрации через такие породы континентальных гидрокарбонатных кальциевых вод катионный обмен направлен в сторону обогащения воды ионами натрия. Накоплению в воде гидрокарбонатных ионов способствуют процессы десульфатизации. Так как поглощенный комплекс водоносных песков беден, надо полагать, что в реакциях катионного обмена ведущее значение имеет поглощенный комплекс глинистых прослоев. Возможно, здесь решающую роль в смягчении вод сыграл глауконит, которым обычно богаты пески морского происхождения. Одним словом, для окончательного решения затронутого вопроса необходимо изучить минералогический состав как песков водоносного горизонта, так и пород в области питания артезианского бассейна.

Можно думать, что зона содовых вод сформировалась на определенном этапе рассоления данного артезианского бассейна. По мере развития начавшегося процесса опреснения зона содовых вод будет перемещаться во все более глубоко залегающие участки водоносной толщи. Причиной рассоления является тектоническое поднятие части территории, занимаемой Терско-Кумским артезианским бассейном.

Совершенно аналогичные сведения о содовых водах и о гидрохимической зональности можно найти в монографии Н. М. Фролова (1961) по Причерноморскому артезианскому бассейну. В этой книге помещен большой гидрохимический мате-

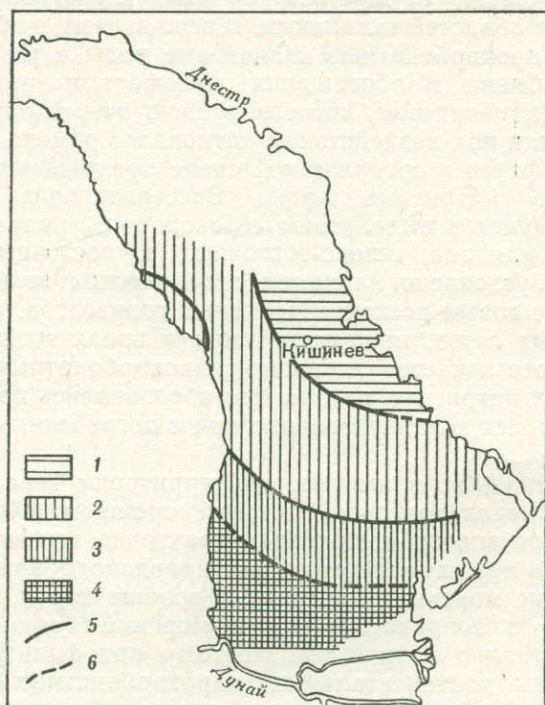


Рис. 8. Схема гидрохимической зональности среднесарматского водоносного горизонта Причерноморского артезианского бассейна, по Н. М. Фролову.

1 — преимущественно гидрокарбонатно-сульфатно-магниевые-кальциево-натриевые воды и сульфатно-гидрокарбонатно-магниевые-кальциево-натриевые воды с минерализацией от 0,5 до 1,0 г/л, реже до 1,5 г/л; 2 — гидрокарбонатно-сульфатно-натриевые и гидрокарбонатно-натриевые воды с минерализацией от 0,7 до 1,2 г/л, реже до 2 г/л; 3 — гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые воды с минерализацией от 1,0 до 2,0, реже до 2,5 г/л; 4 — хлоридно-натриевые воды с минерализацией от 2,5 до 4,5 г/л; 5 — границы между гидрохимическими зонами; 6 — предполагаемые границы между гидрохимическими зонами.

риал, из которого видно, что воды содового типа присутствуют почти во всех водоносных горизонтах бассейна. На рис. 8 изображена схема гидрохимической зональности по Фролову. В ней полностью сохранены названия вод, данные этим автором, по-

скольку их невозможно перевести на терминологию, принятую в нашей работе. Водоносный горизонт меловых отложений, к которому как раз относится показанная на рис. 8 зональность, распространен почти на всей территории Причерноморского артезианского бассейна. Перекрывается меловой горизонт палеогеновыми, тортонскими, а иногда непосредственно сарматскими отложениями. Подстилают мел породы кембрия и силура, а на юге — юрского возраста. Подземные воды приурочены преимущественно к мергелям, мелу, песчаникам, пескам. Водоносный горизонт имеет падение к югу и юго-западу порядка 0,004 в центральной части и 0,00043 южнее Кишинева.

Согласно Фролову, на химический состав вод огромное влияние оказывают геоструктурные особенности пласта. В северной части бассейна, где водовмещающие породы выходят на поверхность, формируются преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые и гидрокарбонатно-кальциево-магниево-натриевые воды (см. рис. 8). Минерализация этих вод колеблется от 0,5 до 1,0 г/л. Юго-западнее этой зоны меловой водоносный горизонт погружается под толщу третичных пород, минерализация вод увеличивается до 1,0—1,5 г/л, очень редко до 2 г/л, и тип вод становится гидрокарбонатно-сульфатно-натриевым. Наличие прослоев гипса как в меловых, так и в вышележащих сарматских отложениях обуславливает присутствие в воде сульфатов. Местами в этой зоне вскрываются сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевые воды. Меловые же воды, как правило, мягкие, их общая жесткость колеблется в пределах 0,5—1,5 мг-экв/л. Юго-западнее выделяется малоизученная зона гидрокарбонатно-натриевых и гидрокарбонатно-сульфатно-натриевых вод с минерализацией до 2—3 г/л.

Далее на юго-запад в связи с погружением водоносного горизонта ниже эрозионной сети (на глубину более 250 м, а еще южнее до 500 м) движение подземных вод замедляется. Здесь формируются гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые воды с минерализацией свыше 3 г/л. Описанная смена гидрохимических зон наглядно показана на рис. 8.

К сожалению, приведенные автором зоны не подтверждены соответствующим аналитическим материалом. Этим недостатком страдает большинство монографий по региональной гидрогеологии, вследствие чего намечаемые в них гидрохимические закономерности часто кажутся абстрактными, хотя, по-видимому, они имеют место в действительности. И в данном случае, обращаясь к таблице химического состава вод мелового горизонта, на которую ссылается Фролов, мы не обнаруживаем в ней представителей выделенных зон. В таблице фигурируют однообразные воды, по всей вероятности, относящиеся целиком ко второй гидрохимической зоне (гидрокарбонатно-сульфатно-натриевой).

Приведем некоторые результаты анализа вод мелового горизонта из таблицы Фролова:

Братушаны, глубина 155 м

$$M_{1,1} \frac{\text{HCO}_3 56 \text{SO}_4 37}{\text{Na} 95},$$

Скуппия, глубина 260 м

$$M_{1,7} \frac{\text{HCO}_3 66 \text{SO}_4 28}{\text{Na} 100},$$

Копчанка, глубина 190 м

$$M_{1,5} \frac{\text{HCO}_3 59 \text{SO}_4 33}{\text{Na} 97}.$$

По нашей терминологии, такие воды следует называть сульфатно-гидрокарбонатными натриевыми; содовый их тип хорошо выражен. Любопытно отметить, что вмещающими эти воды породами являются песчаники, известняки, мергели. Последние две разновидности пород содержат много кальция, что никак не сказывается на химическом составе соприкасающихся с ними подземных вод.

Наибольший интерес с точки зрения гидрохимии представляет зона гидрокарбонатно-хлоридно-натриевых или хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых вод. Фролов не приводит их химического состава, однако очень похожие воды вскрыты скважинами в отложениях силур + мел. Состав этих вод, по данным Фролова, следующий:

Семены, глубина не указана

$$M_{5,3} \frac{\text{HCO}_3 53 \text{Cl} 40}{\text{Na} 98},$$

Загаранча, глубина 245 м

$$M_{5,6} \frac{\text{HCO}_3 40 \text{SO}_4 31 \text{Cl} 29}{\text{Na} 98}.$$

Первую воду можно назвать хлоридно-гидрокарбонатной натриевой (соляно-щелочной), вторую же — хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатной натриевой (соляно-глауберово-щелочной). В этих водах содержится йод, бром, фтор и сероводород. На долю NaHCO_3 в них приходится примерно 2,0—2,5 г/л. Как будет показано в главе VII, вода подобного состава могла сформироваться в специфической обстановке при обязательном участии больших количеств двуокиси углерода.

Происхождение охарактеризованных гидрохимических зон цитируемый автор объясняет с позиции палеогидрогеологического анализа. Территория Причерноморского артезианского бассейна неоднократно покрывалась морем. Последняя транс-

грессия имела место в палеогене. После отступления моря начался этап вытеснения морских соленых вод континентальными пресными, который продолжается и поныне. В процессе этого вытеснения в верхней части земной коры сформировались более или менее выраженные зоны подземных вод, различающиеся между собой как по величине минерализации, так и по химическому составу. Фролов не касается причин возникновения различных химических типов вод.

А. Е. Бабинец (1961) уделил особое внимание изучению химического состава поровых растворов («горных растворов», по терминологии П. А. Крюкова). Сопоставление поровых растворов с подземными водами позволяет выяснить характер взаимосвязи между ними. Среди поровых растворов встречаются представители содового типа. Для иллюстрации приведем из книги Бабинца состав порового раствора, отжатого из глины водоупорного ложа, и состав гравитационной воды из контактирующего с этим водоупором водоносного горизонта (нижний мел, глубина 400—490 м):

поровый раствор

$$M_{1,4} \frac{\text{HCO}_3 42 \text{Cl} 40 [\text{SO}_4 18]}{\text{Na} 100},$$

подземная вода

$$M_{3,0} \frac{\text{Cl} 89 [\text{HCO}_3 9 \text{SO}_4 2]}{\text{Na} 97 [\text{Ca} 2 \text{Mg} 1]}.$$

Мы обнаруживаем существенное расхождение в анионной части. В отличие от подземной хлоридной натриевой воды, химический состав раствора следует считать хлоридно-гидрокарбонатным натриевым.

Выходы минерализованных вод содового типа в зоне верхних пресных вод образуют гидрохимические аномалии. Одна из таких аномалий зафиксирована Бабинцом в пределах Воыно-Подольского артезианского бассейна:

Язовская ГРП, скважина 38

$$M_{11} \frac{\text{Cl} 73 \text{HCO}_3 27}{\text{Na} 98 [\text{Ca} 1 \text{Mg} 1]}.$$

А. Е. Бабинец связывает эту аномалию с различными нарушениями, по которым вода из глубины поднимается в верхние участки земной коры. О причинах формирования вод указанного аномального состава данных нет. Обращает на себя внимание весьма оригинальный состав воды скважины 38. Такую воду можно назвать соляно-щелочной, причем на долю NaHCO_3 в ней приходится около 2,5—3 г/л. Подобные высокие концентрации соды свойственны углекислым минеральным водам.

Подведем итоги. Накопление соды в холодных артезианских безгазовых водах совершается под воздействием комплекса факторов: литолого-минерального, гидродинамического, физико-химического (катионный обмен), палеогидрогеологического и др. Охарактеризованные воды обладают минерализацией от 0,5 до 5,0 г/л. По преобладающим анионам они являются гидрокарбонатными (при низких минерализациях), хлоридно-гидрокарбонатными, гидрокарбонатно-хлоридными, сульфатно-гидрокарбонатными, сульфатно-хлоридными и просто хлоридными, а в некоторых случаях преобладают все три аниона. Катионный состав их всюду натриевый. Больше всего соды (в относительном выражении) содержится в слабоминерализованных водах (до 80—90 % экв.). На высоких стадиях минерализации абсолютное содержание соды увеличивается, но относительное падает. Абсолютное содержание NaHCO_3 в холодных безгазовых водах вряд ли может превосходить 1,0—1,2 г/л.

В данной главе даны два примера вод содового типа с содержанием NaHCO_3 порядка 2—3 г/л. С нашей точки зрения в подземных водах в обычных условиях такие значительные концентрации не могут накопиться без участия углекислоты. Высокие содержания соды в водах характерны для углекислых вод (главы VII и VIII). Однако, поскольку в недрах обнаружены содоносные отложения и месторождения соды (глава III), появление сильноминерализованных безгазовых вод в соответствующей геологической обстановке следует рассматривать как прямой поисковый признак на присутствие ископаемой соды.

В артезианских бассейнах, некогда покрывавшихся морем, прослеживается зона хлоридно-гидрокарбонатных или гидрокарбонатно-хлоридных вод (содовый тип), которая, очевидно, сформировалась на определенном этапе рассоления водоносных горизонтов в результате воздействия геотектонического фактора.

Глава VI

ТЕРМАЛЬНЫЕ АЗОТНЫЕ ВОДЫ СОДОВОГО ТИПА

Термальные слабоминерализованные воды, выходящие на дневную поверхность в сопровождении еле заметных выделений азотных газов, представляют одну из специфических разновидностей глубинных вод. Такие термальные воды, обычно связанные с неактивными в химическом отношении изверженными и метаморфическими породами, распространены в Тянь-Шане, Забайкалье, Балканах, Пиренеях и других районах. В литературу эти воды вошли под названием пиренейских, или акратотерм. Минерализация вод типа акратотерм преимущественно 0,2—0,3 г/л, редко выше или ниже. Катионный состав их натриевый, по преобладающим анионам они могут быть гидрокарбонатными, сульфатными, гидрокарбонатно-сульфатными или сульфатно-гидрокарбонатными, хлоридно-гидрокарбонатными, реже хлоридно-сульфатными. Характерной особенностью акратотерм является высокое содержание в них кремнекислоты и в некоторых случаях фтора. Поскольку акратотермы содержат мало ионов щелочноземельных металлов, тип их преимущественно содовый.

Азотным термальным водам Тянь-Шаня посвящена монография автора (Посохов, 1947) и несколько статей. Путем систематизации данных о составе терм Тянь-Шаня в этом горном районе выделены три модификации содовых вод (Посохов, 1955). В обобщенном виде химический состав термальных вод первой модификации можно изобразить следующим образом:

$$M_{0,2-0,3} \frac{SO_4 40 - 50HCO_3 35 - 50}{Na 80 - 90}, \quad t = 20 \div 37^\circ.$$

Подобные воды, по-видимому, распространены только в северных цепях Тянь-Шаня (Джунгарский и Заилийский Алатау). Термальные воды указанного состава связаны с биотитово-роговообманковыми гранитами, т. е. они вытекают из трещин в этих

породах, и области питания их, по всей вероятности, целиком располагаются среди гранитоидных пород. Характерной особенностью данных вод является высокое содержание кремнекислоты, на долю которой иногда приходится около 30% общей минерализации. Концентрация ионов хлора в них всего 1—15 мг/л, ионов кальция 4—8 мг/л. В случае примешивания к термальным струям холодных вод происходит обогащение первых ионами кальция, тогда состав получающихся смешанных вод можно выразить следующей формулой:

$$M_{0,1-0,3} \frac{SO_4 45 - 60HCO_3 20 - 50}{Na 55 - 70Ca 23 - 39}, \quad t = 18 \div 30^\circ.$$

Вторая модификация содовых терм отличается от предыдущей высоким содержанием ионов хлора и более высокой температурой. Ввиду значительных колебаний в анионном составе она выражена менее ясно

$$M_{0,2-0,3} \frac{HCO_3 27 - 58Cl 28 - 55}{Na 76 - 94}, \quad t = 30 \div 50^\circ.$$

К этой модификации относятся термы, связанные с гранитами, однако в ближайших их окрестностях встречаются и другие породы. Сульфатные ионы в этих термах имеют второстепенное значение, хотя содержание их достигает 46 мг/л (до 20% экв.).

И наконец, третья модификация характеризуется примерно одинаковым содержанием трех главных анионов

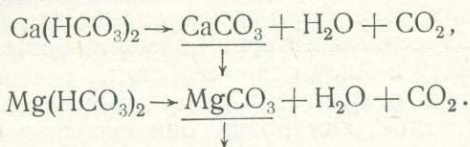
$$M_{0,2-0,3} \frac{SO_4 38 - 43Cl 20 - 35HCO_3 25 - 47}{Na 74 - 93}, \quad t = 49 \div 50^\circ.$$

Эту модификацию представляет группа термальных источников, вытекающих из метаморфических сланцев, но связанных с залегающими на некоторой глубине гранитоидными породами. Как и некоторые другие исследователи, автор считает, что происхождение терм Тянь-Шаня вадозное (Посохов, 1947). Поскольку абсолютные отметки выходов терм превосходят 1000 м, области питания их располагаются на еще больших высотах. Образуются термальные воды в результате опускания атмосферных и талых ледниковых вод по глубоким тектоническим трещинам. В верхней трещиноватой зоне изверженных пород эти воды приобретают минерализацию главным образом за счет ионов гидрокарбонатных и кальция. Кроме того, при выщелачивании продуктов выветривания щелочных гранитов могут сформироваться гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды.

Гидрокарбонатные кальциевые или магниевые-кальциевые воды, имеющие региональное распространение в горах Тянь-Шаня, вполне устойчивы в трещиноватой зоне свободной циркуляции,

где господствуют низкие температуры и всегда присутствует углекислота.

На большой глубине под влиянием высокой температуры должно происходить разложение гидрокарбонатов кальция и магния по известной схеме:

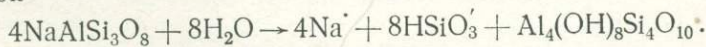


Процесс разложения протекает чрезвычайно медленно, но постоянно направлен в одну и ту же сторону.

Вблизи некоторых источников северных цепей Тянь-Шаня в гранитах были обнаружены тонкие прожилки кальцита, зафиксировавшие пути движения былых терм (Посохов, 1947).

Значительно труднее понять генезис ионов натрия в термах. По-видимому, горячая вода активно воздействует на магматические породы и переводит в раствор наиболее растворимую составную часть их — силикат натрия. Кроме того, существенную роль, возможно, играют ионы водорода, внедряющиеся в кристаллическую решетку минералов вместо натрия. Формирование термальных вод осуществляется в тектонических разломах, где горные породы сильно раздроблены и кристаллические решетки минералов обладают «рыхлой структурой». Ионы же водорода появляются не только при диссоциации воды, но и вследствие диссоциации угольной кислоты.

Теоретически и при отсутствии двуокиси углерода возможно гидролитическое разложение алюмосиликатов в соответствии со схемой



Продуктами разрушения алюмосиликатов, помимо иона Na^+ , являются каолинит $[\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и кремнекислота. В этом случае источником ионов водорода, очевидно, является диссоциация воды $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, которая, хотя и незначительно, но увеличивается при высокой температуре.

Существующие представления о химизме слабоминерализованных терм (акратотерм) до сих пор неполные и недостаточно точные. Не решен окончательно вопрос, в каком состоянии находится кремнекислота в щелочных термах: ионном или коллоидном. Полагают, что кремнекислота (H_2SiO_3) в обычных водах, будучи очень слабой кислотой, диссоциирует в незначительной степени. Например, в ионной форме находится только 3,9% кремнекислоты при $\text{pH}=8$ и 28,5% при $\text{pH}=9$ (Алекин, 1953). Основная масса ее присутствует в неионизированном состоянии. Однако эти данные опровергаются некоторыми исследователями.

Еще в 1935 г. Л. В. Комлев писал, что под влиянием поглощения водой атмосферной CO_2 происходит быстрое вытеснение кремнекислоты из водного раствора с образованием гидрозоля свободной кремнекислоты и выпадание ее из раствора. Вследствие этого точный анализ на кремнекислоту возможен только на месте выхода вод, что и было выполнено им для некоторых терм Тянь-Шаня. Полученный материал очень любопытен. Например, в термах Кызылсу и Аксу гидрокарбонаты совершенно отсутствуют, тогда как в результатах более раннего анализа, сделанного в лабораторной обстановке, они фигурируют в заметных концентрациях. В источниках Алтынарасан, Джукучук и др. при анализе у места выхода воды ионы HCO_3' отмечены только в небольших количествах. Соответственно содержание кремнекислоты Комлевым дается более высоким. Как видим, затронутый вопрос имеет прямое отношение к определению содержания соды в природных водах.

Химик М. С. Суетина, подробно исследовавшая в 1938 г. Кульдурские термы, нашла, что в этих источниках кремнекислота находится одновременно в ионном состоянии — HSiO_3' (56,9 мг/л) и в виде коллоида — H_2SiO_3 (54,1 мг/л), т. е. приблизительно в равных количествах. В 1953 г. Е. С. Кабанова на основании своих исследований пришла к выводу, что кремнекислота в естественных водах находится главным образом в истинно растворенной форме; коллоидная часть обычно не превосходит 10—20%.

В связи с этим интересно сопоставить некоторые старые результаты анализа термальных вод с новыми результатами, выполненными по современной методике химического анализа. Мы располагаем данными только по термальным водам курорта Алма-Арасан вблизи г. Алма-Аты:

данные 1938 г.

$$M_{0,26} \frac{\text{HCO}_3 50 \text{SO}_4 47 [\text{Cl} 3]}{\text{Na} 81 [\text{Mg} 10 \text{Ca} 9]}, \quad t = 37^\circ,$$

данные 1963 г.

$$M_{0,24} \frac{\text{SO}_4 41 \text{HSiO}_3 31 [\text{F} 15 \text{Cl} 11]}{\text{Na} 92 [\text{Ca} 8]}, \quad t = 37^\circ.$$

В действительности существенных изменений в химическом составе термальных вод Алма-Арасана произойти не должно.

Тем не менее, по старым представлениям, вода является сульфатно-гидрокарбонатной натриевой, а согласно новым данным, ее следует именовать силикатно-сульфатной натриевой, и никакой соды в ней не содержится. Такое расхождение объясняется применением в последнее время более точной методики анализа вод.

В соответствии с изложенными генетическими построениями высокое содержание в термах силиката натрия вполне закономерно. Однако гидрокарбонатные ионы при проникновении холодных вод в зоны высоких температур с химически инертными породами не могли полностью исчезнуть, так как при разложении гидрокарбонатов кальция или магния только половина HCO_3' переходит в связанное состояние, другая половина образует свободную CO_2 , которая в свою очередь может служить источником возникновения HCO_3' . Вопрос о присутствии соды в термах Тянь-Шаня все же нельзя считать окончательно решенным. Вероятно, сода содержится во многих термальных водах определенного типа, но в меньших концентрациях.

Аналогичные по составу термальные воды развиты на Алтае (Рахмановские, Белокуриха), в них содержание соды достигает таких размеров, что эти воды по преобладающим ионам следует называть гидрокарбонатными натриевыми. Они также содержат много кремнекислоты. Рахмановские источники вытекают из трещин в гранитах на высоте 1950 м. Химический состав их выражается следующей формулой:

$$M_{0,2} \frac{\text{HCO}_3 75 - 81}{\text{Na} 67 - 83}, \quad t = 37 \div 41^\circ.$$

Содержание кремнекислоты в этих источниках от 67 до 75 мг/л.

Химический состав термальных вод Белокурихи

$$M_{0,3} \frac{\text{SO}_4 40 \text{HCO}_3 36 [\text{Cl} 13 \text{F} 11]}{\text{Na} 95 [\text{Ca} 4 \text{Mg} 1]}, \quad t = 37^\circ.$$

По данным Б. А. Бедера (1960), в верховьях р. Ангрена на высоте 2500 м из тектонической трещины в палеозойских гранитах вытекает источник Арасан-Булак. Химический состав его следующий:

$$M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3 46 \text{SO}_4 44 [\text{Cl} 10]}{\text{Na} 95}, \quad t = 37^\circ.$$

Обратимся к акратотермам Дальнего Востока, у которых много общих черт с тянь-шанскими и алтайскими. Согласно В. А. Кирюхину и А. А. Резникову (1962), азотные термы Дальнего Востока имеют следующие особенности: небольшую минерализацию (0,14—0,38 г/л), гидрокарбонатный натриевый состав, большую концентрацию кремневой кислоты (38—136 мг/л) и высокую щелочность вод (обычно $\text{pH} = 8 \div 9,5$).

Для иллюстрации приведем формулы химического состава наиболее типичных представителей:

Кульдур

$$M_{0,4} \frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 30 [\text{F} 22 \text{Cl} 21 \text{HSiO}_3 16 \text{SO}_4 11]}{\text{Na} 96 [\text{K} 1,4 \text{Ca} 1,4 \text{Mg} 0,7]}, \quad t = 73^\circ,$$

Анненские

$$M_{0,3} \frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)54[\text{SO}_422\text{F}10\text{HSiO}_39\text{Cl}15]}{\text{Na}93[\text{Ca}4\text{K}2\text{NH}_41]}, \quad t = 53^\circ,$$

Тумнинские

$$M_{0,15} \frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)74[\text{SO}_413\text{HSiO}_39\text{Cl}4]}{\text{Na}83[\text{Ca}14\text{Mg}3]}, \quad t = 44^\circ.$$

У последних двух источников содовый тип выражен особенно ярко. Выходы этих термальных вод прослеживаются вдоль линии выдержанного крупного тектонического разлома большой протяженности. Термы связаны в основном с мезозойскими гранитами, кварцевыми порфирами, андезито-базальтами и эффузивами.

Необходимо подчеркнуть, что в формулах отражена не вся кремнекислота, а только ее часть. Так, в Кульдурских термах при общем содержании H_2SiO_3 136 мг/л в ионогенную форму (HSiO_3') пересчитано только 54 мг/л (участвует в формуле). Основную массу кремнекислоты авторы считают недиссоциированной, хотя никаких объяснений по этому поводу не дают.

Остановимся на поведении фтора в акратотермах, содержание которого колеблется от 4,5 до 18 мг/л, что составляет от 2,3 до 5 весовых процентов от минерализации. Кирюхин и Резников предлагают называть рассматриваемые воды «азотными щелочными термами фторидного кремнистого состава». Авторы полагают, что концентрация фтора в воде связана с ее температурой, минерализацией, содержанием кремневой кислоты и величиной рН. Указывается на связь между высокими концентрациями фтора и кремневой кислоты. Об этой же взаимосвязи для азотных терм Балкан, Пиренеев, Африки и Северной Америки писал А. А. Алексеев (1956). Как и Алексеев, оба автора считают, что повышение содержания фтора с увеличением температуры вод и обнаружение в термах NH_4Cl доказывают возможность участия в формировании акратотерм ювенильного фактора. Наши возражения по поводу такой трактовки генезиса фтора в акратотермах были помещены в статье (Посохов, 1957). Дело в том, что высокие концентрации фтора (порядка 6—9 мг/л и более) установлены также в водах озер и холодных источников (Посохов, 1960). Два фактора способствуют обогащению природных вод фтором: горные породы с повышенным содержанием фтора и щелочной состав вод. Упомянутые нами ранее (стр. 50) содовые озера Сабындыколь и Джасыбай как раз содержат много фтора.

Растворимость кремнекислоты и фторсодержащих минералов усиливается в щелочных термальных водах, чем и обусловлена взаимосвязь этих компонентов в термах. Очевидно, в водовме-

щающих породах, бедных фтором, данная взаимосвязь будет нарушаться.

На территории Южного Забайкалья, в Ингодино-Чикойском горном районе, распространены азотные гидрокарбонатные натриевые термы (Басков, Климов, 1963). Выходы их наблюдаются в зонах разломов, связанных с новейшими тектоническими движениями. Общая минерализация термальных вод не превышает 300—400 мг/л, содержание кремневой кислоты составляет 51—106 мг/л, температура вод 42—45°. Ниже приводятся формулы химического состава этих вод:

Улурийский

$$M_{0,4} \frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)75[\text{SO}_4 14 \text{Cl} 11]}{\text{Na}96[\text{Ca}4]},$$

Кыринский

$$M_{0,2} \frac{\text{HCO}_3 62[\text{Cl} 20 \text{SO}_4 18]}{\text{Na}96[\text{Mg} 2 \text{Ca} 2]},$$

Былыринский

$$M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3 81[\text{Cl} 13 \text{SO}_4 6]}{\text{Na}96[\text{Ca} 3 \text{Mg} 1]}.$$

Обращает на себя внимание почти чисто натриевый состав термальных вод.

Азотные гидрокарбонатные натриевые термы распространены также и на севере Забайкалья. Они отличаются от терм, распространенных на юге, более высокой минерализацией (до 400—500 мг/л), а также относительно высоким содержанием сульфатных ионов (до 50—70 мг/л).

Попутно отметим, что на территории Забайкалья в Селенгинской и Баргузинской впадинах скважинами вскрыты термальные метановые воды гидрокарбонатного натриевого состава в терригенных угленосных отложениях кайнозойского возраста (Басков и Климов, 1963). Минерализация метановых термальных вод достигает 500—700 мг/л. Формулы химического состава этих вод:

скважина Баргузинская, глубина 1192—1414 м

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3 83[\text{Cl} 11 \text{SO}_4 6]}{\text{Na}72[\text{Ca} 13 \text{Mg} 1]},$$

скважина Сухая Загза, глубина 100—150 м

$$M_{0,7} \frac{\text{HCO}_3 69 \text{Cl} 25[\text{F} 6]}{\text{Na}96[\text{Ca} 2, 4 \text{Mg} 1, 2 \text{NH}_4 0, 4]},$$

скважина Селенгинская, глубина 2160—2185 м

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3 74[\text{Cl} 13 \text{SO}_4 13]}{\text{Na}89[\text{Ca} 9 \text{NH}_4 2]}.$$

В термальных водах присутствует сероводород. Происхождение химического состава этих вод логичнее всего объяснить процессами десульфатизации, не прибегая к катионному обмену, как это делают Басков и Климов.

Показательные сведения о поведении фтора в подземных водах Якутского артезианского бассейна помещены в статье Е. А. Баскова и И. К. Зайцева (1963). Из 26 определений фтора в различных химических типах вод наиболее высокие концентрации (2,7—10,5 мг/л) установлены как раз в водах содового типа, в чем можно убедиться из следующих данных:

Намская опорная скважина, глубина 1671—1881 м

$$M_{3,2} \frac{\text{Cl}64\text{HCO}_329}{\text{Na}99}, \quad F = 10,5 \text{ мг/л};$$

Якутск, скважина № 1, глубина 320—530 м

$$M_{1,4} \frac{\text{HCO}_347\text{SO}_431[\text{Cl}20]}{\text{Na}89[\text{Mg}7]}, \quad F = 2,8 \text{ мг/л};$$

Якутск, скважина № 2, глубина 320—630 м

$$M_{1,2} \frac{\text{HCO}_369[\text{Cl}18\text{SO}_413]}{\text{Na}92[\text{Mg}4\text{Ca}4]}, \quad F = 4,5 \text{ мг/л};$$

пос. Майя, Мегино-Кангаласского района, глубина скважины 340 м

$$M_{0,8} \frac{\text{HCO}_358[\text{SO}_424\text{Cl}18]}{\text{Na}84[\text{Mg}9\text{Ca}7]}, \quad F = 2,7 \text{ мг/л}.$$

Согласно предположению авторов, присутствие фтора обусловлено наличием фторсодержащих минералов в водоносных осадочных отложениях мезозойского возраста. Тем не менее одного этого недостаточно для создания высоких концентраций ионов фтора в водах. Необходима еще щелочная среда (низкие концентрации ионов Mg^{++} и Ca^{++}), усиливающая миграционную способность фтора в водах.

Воды, вскрытые скважинами в Селенгинской и Баргузинской впадинах и в Якутском артезианском бассейне, не относятся к типу акратотерм.

В. А. Албагачиева (1965) описала источники типа акратотерм в Северном Забайкалье. Источники газифицируются азотом, для них характерна низкая минерализация (ниже 1 г/л) и щелочная реакция. По преобладающим ионам они чаще являются сульфатно-гидрокарбонатными натриевыми, реже гидрокарбонатно-сульфатными натриевыми. Химический тип источников содовый.

Например:

источник Верхний Ангаракан

$$M_{0,2} \frac{\text{HCO}_3 58 \text{SO}_4 32}{\text{Na} 80}, \quad t = 41^\circ,$$

источник Нирский

$$M_{0,6} \frac{\text{SO}_4 48 \text{HCO}_3 34}{\text{Na} 91}, \quad t = 69^\circ.$$

Содержание кремнекислоты в источниках Северного Забайкалья колеблется от 23 до 117 мг/л. Холодные грунтовые воды в этом районе принадлежат к гидрокарбонатному классу и магниево-кальциевой группе. Тип их преимущественно второй. Такое различие в химии верхних и глубоко залегающих подземных вод Албагачиева объясняет влиянием температуры. Согласно ее мнению, формирование химического состава акратотерм произошло путем выщелачивания гранитов горячей водой. Автор не касается существа этого сложного процесса.

В. А. Албагачиева отмечает, что с повышением температуры в акратотермах увеличивается концентрация ионов натрия. Это, по-видимому, обусловлено усилением реакции гидролиза при высоких температурах.

Экспериментальные работы многих исследователей и наблюдения за горячими источниками Исландии и Новой Зеландии также показывают, что главным фактором, определяющим растворимость кремнезема в воде, является температура. На Северном Кавказе воды ряда железнородских источников, имеющие почти одинаковую минерализацию и химический тип, различаются только по температуре, в прямой зависимости от которой изменяется содержание кремнезема (Богомоллов, Плотникова, Титова, 1967). По данным перечисленных авторов, в минеральных источниках Малого Кавказа основными причинами, способствующими растворению кремнезема в воде, является температура воды и наличие в ней углекислоты. Влияние свободной углекислоты на количество растворенного кремнезема проявляется, по их утверждению, при определенных температурных условиях. Возрастание количества CO_2 в водах в общем случае влечет за собой повышение содержания кремнезема. Для источников, температура воды которых не превышает 20° , такая зависимость прослеживается достаточно отчетливо. В источниках, температура воды которых выше 40° , содержание кремнезема возрастает даже при уменьшении количества углекислоты, так как в этих условиях ведущее значение, по-видимому, приобретает температура.

Н. А. Мариновым и В. Н. Поповым (1963) на территории Монгольской Народной Республики изучено в химическом отношении 25 термальных азотных источников (типа акратотерм),

из которых 16 являются гидрокарбонатными натриевыми и 9 — сульфатными натриевыми. Минерализация первых не превышает 0,4 г/л. Для них характерно высокое содержание кремнекислоты, достигающее в некоторых термах 140 мг/л. На долю H_2SiO_3 приходится около 30% всей минерализации. Если 80% или даже 50% такого количества кремнекислоты представить в ионной форме и внести в общий баланс ионного состава данных термальных вод наряду с другими компонентами, то пришлось бы изменить название терм с гидрокарбонатных натриевых на гидрокарбонатно-гидросиликатные натриевые или просто на гидросиликатные натриевые.

Типичным представителем гидрокарбонатных натриевых терм является источник Хучжирте-Аршан, выход которого приурочен к трещиноватой зоне сброса. Наиболее горячие струи вод связаны с гранитоидными породами. Химический состав источника

$$M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3 72 [\text{SO}_4 19 \text{Cl} 9]}{\text{Na} 95 [\text{Ca} 3 \text{Mg} 2]}, \quad t = 38,6^\circ.$$

Как явствует из формулы, ионный состав источника в основном обуславливают гидрокарбонаты натрия. Содержание кремнекислоты достигает 136 мг/л.

Приведем формулу еще одного источника под названием Эмту-Халун-Усу-Аршан

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 76 [\text{SO}_4 14 \text{Cl} 10]}{\text{Na} 98 [\text{Ca} 2]}, \quad t = 54^\circ.$$

В солевом составе воды этого источника резко преобладают гидрокарбонаты натрия; содержание H_2SiO_3 достигает 112 мг/л.

Встречаются источники переходного от гидрокарбонатного натриевого состава к сульфатным натриевым термам. В качестве примера приведем источник Богдо-Улу-Аршан, формула его химического состава следующая:

$$M_{0,3} \frac{\text{SO}_4 48 \text{HCO}_3 46 [\text{Cl} 6]}{\text{Na} 93 [\text{Ca} 4 \text{Mg} 3]}, \quad t = 53,5^\circ.$$

Этот источник следует назвать гидрокарбонатно-сульфатным натриевым. Концентрация кремнекислоты в нем равна 91,5 мг/л.

Генезис терм МНР Маринов и Попов связывают с глубокими радиальными тектоническими разломами, широко распространенными в горном узле Хангай и центральной части хребта Хентей. Формирование термальных вод обусловлено тектоническими движениями в конце третичного — начале четвертичного периода, сопровождавшимися в МНР крупными излияниями базальтов. Упомянутые горные массивы сложены жесткими метаморфическими породами с многочисленными интрузиями гранитоидов; относительные превышения осевой части хребтов над долинами крупных рек составляют до 1500—2000 м и более.

Неотектонические движения создали благоприятные условия для проникновения атмосферных вод и газов на большую (порядка 1500—2000 м) глубину.

Согласно названным авторам, происхождение гидрокарбонатных натриевых термальных вод рисуется следующим образом. «Растворенная в пресных гидрокарбонатных кальциевых водах углекислота по мере движения воды на глубину расходуется на окислительные реакции, в то же время растворимость углекислоты уменьшается с повышением температуры воды. Равновесие в солевом составе гидрокарбонатных кальциевых вод нарушается при выпадении из раствора углекислого кальция и увеличении щелочности воды $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Одновременно с этим вода растворяет граниты, богатые натрием и кремнистыми соединениями. Процесс ускоряется с повышением температуры воды и раздробленности пород, особенно в тектонических зонах. Так постепенно в воде увеличивается содержание натрия и кремнекислоты и уменьшается содержание кальция» (Маринов и Попов, 1963, стр. 412).

Приведенная цитата объясняет происхождение кремнекислоты в термах, но не соды. Авторы не касаются механизма образования соды. Они ограничиваются ссылкой на работу Д. В. Жабрева и Н. И. Хацкевича (1951), согласно которой накопление гидрокарбонатов натрия происходит путём обменных реакций с участием углекислоты, сопровождаемых разложением силикатов и алюмосиликатов, в частности полевых шпатов. В то же время Н. А. Маринов и В. Н. Попов присоединяются к мнению химика Э. Э. Карстенса, высказанному в 1938 г., что горячая вода и без углекислоты способна растворять и выщелачивать кристаллические породы, обогащаясь сульфатами, хлоридами, карбонатами натрия и кремневой кислотой, особенно в зонах тектонических нарушений.

Однако выщелачивающая способность воды по отношению к карбонатам натрия может реализоваться при наличии в кристаллических породах содосодержащих минералов (Na_2CO_3). Таковые же пока что неизвестны. Согласно экспериментам Г. Н. Даниловой (1967), при взаимодействии воды с изверженными породами первоначально в растворах преобладают гидросиликатные (HSiO_3') анионы. При длительном протекании этого процесса кремневая кислота постепенно вытесняется CO_2 воздуха и гидрокарбонатные ионы становятся на первое место.

В глубинных условиях при отсутствии CO_2 исключается возможность возникновения гидрокарбонатных ионов, если они не поступают туда в готовом виде. Мигрировать же анионы HCO_3' способны в ассоциации с катионами. Так как $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ при высоких температурах не способны мигрировать, то ионы HCO_3 могут проникать на большую глубину только в ассоциации с Na^+ , т. е. в виде NaHCO_3 . Кроме того, неболь-

шое количество CO_2 освобождается при разложении гидрокарбонатов кальция и магния и в растворенном виде в химически неактивных породах может достигать больших глубин. Таким образом, в глубинных условиях при высоких температурах самостоятельное зарождение соды возможно при наличии CO_2 .

Воды содового типа способны возникать под воздействием искусственных факторов. Например, при разработке угольных месторождений методом подземной газификации создаются своеобразные геотермические условия, которые оказывают влияние на химический состав подземных вод. Передача тепла от очага горения углей происходит не только вследствие теплопроводности пород и конвекционных токов, но и путем непосредственного взаимодействия воды с горячими газами. Согласно наблюдениям К. Ф. Богородицкого (1958), имеет место увеличение минерализации воды вблизи очага горения углей. Так, на Подмосковном участке минерализация вод повысилась с 0,1—0,2 до 0,5—0,6 г/л, на Лисичанском — с 0,4—0,6 до 3,6—5,3 г/л. Минерализация увеличивается в основном за счет ионов Ca^{++} , Mg^{++} , HCO_3' и SO_4'' ; изменяется газовый состав и характер среды.

На Лисичанском участке газификации, как явствует из данных Богородицкого, в 40—50 м по пласту от очага горения углей химический тип вод является содовым:

скважина № 3

$$M_{0,6} \frac{\text{HCO}_3 74 [\text{SO}_4 13 \text{Cl} 13]}{\text{Na} 41 \text{Ca} 34 \text{Mg} 25},$$

скважина № 18

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 96 [\text{SO}_4 2 \text{Cl} 2]}{\text{Na} 46 \text{Ca} 36 [\text{Mg} 18]}.$$

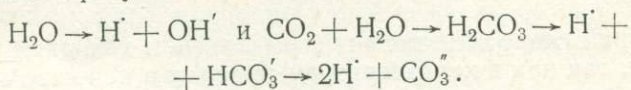
Под воздействием высоконагретых паро-газовых струй, по-видимому, происходит также разложение алюмосиликатов и воды обогащаются ионами Na^+ , K^+ , Ca^{++} .

Обобщая сведения, изложенные в шестой главе, можно прийти к следующим выводам. Относительная концентрация соды в азотных термах достигает 70—80%, тем не менее абсолютное содержание этого компонента совершенно незначительно. И сама по себе минерализация подобных вод тоже невелика. До сих пор вопрос о состоянии кремнекислоты в щелочных термальных водах, несмотря на довольно длительное его изучение, нельзя считать окончательно решенным. В связи с этим данные о содержании гидрокарбонатных ионов в акратотермах, приводимые в этой главе и вообще в опубликованной литературе, нуждаются в обстоятельной проверке.

Генезис гидросиликатных (HSiO_3') и гидрокарбонатных ионов в азотных термах неодинаков. Первые берутся горячими водами главным образом из силикатных водовмещающих пород и

в незначительной степени приносятся сверху. Вторые же имеют более сложное происхождение. Они могут транспортироваться сверху, если HCO_3' не целиком уравниваются катионами Ca^{++} и Mg^{++} . Источником HCO_3' в акратотермах в основном является растворенная в верхних водах двуокись углерода (равновесная CO_2) и CO_2 , освобождающаяся при разложении гидрокарбонатов кальция и магния при высоких температурах. Кроме того, подземные воды могут обогащаться CO_2 в той или иной степени из самих горных пород. Так, по данным Гогуэла (Goguel, 1963) и других исследователей, в горных породах часто присутствует CO_2 . Подобная углекислота, очевидно, освобождается при разрушении кристаллической решетки минералов, что имеет место в коре выветривания и особенно в зонах тектонических разломов.

Что касается происхождения ионов натрия в рассматриваемых водах, то их накопление в значительной мере зависит от концентрации водородных ионов, которые в свою очередь продуцируются в результате течения реакции



Эта реакция в данных условиях направлена в одну сторону. Ионы водорода внедряются в кристаллическую решетку силикатов, вытесняя из нее ионы натрия. Следовательно, чем больше в воде CO_2 , тем больше до некоторых пределов поступает в воду ионов натрия.

Содовые воды типа акратотерм представляют собой, вероятно, продукт метаморфизации верхних холодных гидрокарбонатных магнезио-кальциевых вод, поступающих из области питания. По мере продвижения в нагретые зоны земной коры совершается процесс постепенного исчезновения гидрокарбонатов кальция и магния и накопление гидрокарбонатов натрия. Реакция воды приобретает все более щелочной характер. По пути следования к области разгрузки термальные воды могут обогащаться сульфатами и кремнекислотой, и химический состав акратотерм становится смешанным.

Глава VII

УГЛЕКИСЛЫЕ ТЕРМАЛЬНЫЕ И ХОЛОДНЫЕ ВОДЫ СОДОВОГО ТИПА

В данной главе объединены термальные и холодные углекислые воды, так как в характеризующих водах в качестве ведущего фактора процесса накопления соды действует двуокись углерода. Температурный фактор здесь играет второстепенную, а может быть даже отрицательную роль, поскольку с повышением температуры растворимость углекислоты в воде уменьшается. Среди типичных углекислых содовых вод можно встретить как термальные (Боржоми, 33°), так и холодные (Поляна Квасова, 11°). Однако горячие углекислые воды с высоким содержанием соды нам пока неизвестны.

Описанные в предыдущей главе термальные воды отличаются весьма низкой минерализацией и соответственно незначительным абсолютным содержанием NaHCO_3 . Газовая фаза этих вод представлена инертными газами, в основном азотом, и поэтому такие воды оказывают слабое агрессивное воздействие на кристаллические породы, в которых приобретают минерализацию. Растворяющая способность подземной воды возрастает в десятки раз, если она насыщена таким активным газом, как двуокись углерода (CO_2). В этом случае при благоприятных гидрогеологических условиях могут зарождаться углекислые минеральные воды типа «боржоми» с минерализацией порядка 6—10 г/л и даже более. Выяснение генезиса химического состава подобных вод, по существу, сводится к решению вопроса о происхождении соды, поскольку в них на долю NaHCO_3 приходится 80—90%.

Для общего представления о характере этих вод приведем химические формулы Боржоми и некоторых его ближайших аналогов (Иванов, Невраев, 1964; Овчинникова, 1950):

Боржоми, скважина 41 а (Кавказ)

$$\text{CO}_2 1,0 \quad M_{6,4} \frac{\text{HCO}_3 85 [\text{Cl} 15]}{\text{Na} 88 [\text{Ca} 7 \text{Mg} 5]}, \quad t = 33^\circ,$$

Поляна Квасова (Закарпатье)

$$\text{CO}_2 2,0 \quad M_{10,4} \frac{\text{HCO}_3 88 [\text{Cl} 12]}{\text{Na} 93}, \quad t = 11^\circ,$$

Свалява (Закарпатье)

$$\text{CO}_2 1,8 \quad M_{9,3} \frac{\text{HCO}_3 96}{\text{Na} 87}, \quad t = 12^\circ,$$

Криница (Польша)

$$\text{CO}_2 2,4 \quad M_{29} \frac{\text{HCO}_3 90 [\text{Cl} 9]}{\text{Na} 90 [\text{Mg} 7]}, \quad t = 15^\circ.$$

Как явствует из этих формул, мы имеем дело с почти чистыми гидрокарбонатными натриевыми водами. Особенно поражает своей высокой минерализацией углекислая вода Криницы. Генезис вод типа «боржоми» представляется весьма сложным и до сих пор, по существу, не решенным.

Выходы углекислых гидрокарбонатных натриевых вод Кавказа и Закарпатья с указанным высоким содержанием NaHCO_3 приурочены к флишевым отложениям, которые обычно представляют серию пластово-трещинных водоносных песчаниковых горизонтов среди слабопроницаемых глин и глинистых мергелей, местами осложненных смятиями и тектоническими разрывами.

И. Я. Пантелеев (1962) посвятил специальную статью формированию углекислых содовых вод на примере изучения двух крупнейших месторождений этого типа вод — Боржомского на Кавказе и Поляно-Свалявского в Закарпатской области УССР. Главную роль в формировании углекислых содовых вод Пантелеев отводит реакциям катионного обмена по схеме Гедройца. Отметим существенные противоречия в генетических построениях этого автора.

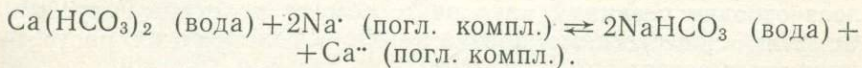
Пантелеев исходит из коренного различия в химическом составе вод морей и пресных вод суши, которое он усматривает в соотношениях главных ионов. Для вод морей характерны следующие соотношения: $\text{Cl}' > \text{SO}_4'' > \text{HCO}_3'$ и $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++}$. В пресных водах суши эти соотношения совсем другие: $\text{HCO}_3' > \text{SO}_4'' > \text{Cl}'$ и $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Na}^+$. Такого рода сопоставления принципиально неверны, поскольку не учитывается разница в минерализации. Если же сравнить морские воды с континентальными примерно одной и той же минерализации (35 г/л), то указанное различие полностью исчезнет. И тем не менее морские воды коренным образом отличаются от континентальных по своему химическому типу (Алекин, 1953). Как известно, воды морей и

океана относятся к третьему типу ($rCl' > rNa'$), тогда как воды суши принадлежат преимущественно ко второму или, реже, к первому типу ($rCl' < rNa'$).

Далее Пантелеев утверждает, что характеризующие содовые растворы содержат признаки морских и континентальных вод, о чем свидетельствует преобладающее значение в них HCO_3' . На самом же деле высокая концентрация HCO_3' обусловлена здесь насыщенностью вод углекислотой, которая связана с вулканизмом. И если даже согласиться с предположением о том, что ионы HCO_3' поступали в воду при растворении карбоната кальция, то и в этом случае половина их общего количества будет иметь магматическое или метаморфическое происхождение.

Генезис содовых вод типа «боржоми» Пантелеевым рисуется следующим образом. Исходным раствором послужила «остаточная морская вода», отжатая из осадочных горных пород под давлением вышележащих пород и при тектонических процессах и смешанная затем с пресной водой, поступавшей из области питания. Эта исходная вода, насыщенная углекислотой, мигрируя по флишевым отложениям, в той или иной степени карбонатным, интенсивно растворяет карбонатные частицы, насыщаясь ионами HCO_3' и Ca^{++} . Кальций, обладая высокой способностью адсорбироваться коллоидами, вступает в обменно-катионную реакцию с натрием, находящимся в поглощенном комплексе глинистых разностей флиша, в результате чего натрий переходит в раствор, а значительная часть кальция уходит в поглощенный комплекс. «Обменно-катионные реакции играют главную роль в насыщении воды натрием, который в совокупности с гидрокарбонатным ионом формирует боржомский облик минеральной воды» (Пантелеев, 1962, стр. 53).

И тут мы снова наталкиваемся на серьезные неувязки. Обратимся к реакции



В результате этой реакции химический тип преобразуется, но минерализация изменяется совсем незначительно, так как катионный обмен совершается в эквивалентных количествах. Поэтому для получения гидрокарбонатной натриевой воды типа «боржоми», обладающей минерализацией 6—7 г/л, а иногда 10 г/л и даже более, необходимо, чтобы исходная гидрокарбонатная кальциевая вода имела бы минерализацию, близкую к указанной величине. Как показывают наблюдения, растворимость гидрокарбоната кальция в воде насыщенной CO_2 в естественных условиях далеко не достигает приведенных цифр. Например, углекислые гидрокарбонатные кальциевые «нарзаны» содержат $Ca(HCO_3)_2$ порядка 2,5—3,0 г/л. Уместно подчеркнуть,

что при наличии в воде растворенной соды и при повышении температуры растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ резко падает.

В качестве доказательства правомерности высказанной Пантелеевым концепции приводится таблица содержаний поглощенного натрия во флишевых толщах Боржом и Свалявы, в которой фигурируют ничтожные содержания поглощенного натрия (от 6 до 24 мг на 100 г породы). Невольно возникает предположение либо о крайне незначительных размерах поглощенного комплекса, либо о преобладании в нем Ca^{++} или Mg^{++} , содержания которых почему-то не определялось. Судя же по литологии пород — мергель, песчаник, роговик и т. п., первое предположение представляется более вероятным. Однако при любом варианте можно утверждать, что в подобных породах катионный обмен не может играть заметной роли в формировании состава воды.

Автор отмечает устойчивость минерализации и химического состава, прослеженных на протяжении 100 лет, что, по его мнению, указывает на второстепенное значение процессов выщелачивания. Но ведь односторонне направленный катионный обмен, в сущности, аналогичен выщелачиванию. Разница в том, что выщелачивается из пород один компонент (обменный натрий), запасы которого весьма ограничены и не восстанавливаются. Такое постоянное расходование натрия, несомненно, должно было бы сказаться на химическом составе воды за длительный период наблюдений.

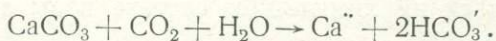
А. М. Овчинников (1963) формирование вод типа «боржом» также связывает с процессами обмена катионов. По мнению этого автора, вследствие ритмического чередования флишевых отложений (мергели, песчаники, глинистые сланцы, туфогенные песчаники, туфо-конгломераты и т. д.) условия для развития в них обменно-адсорбционных процессов особенно благоприятны. Процесс обмена, по автору, протекает на поднимающихся участках, куда попадают инфильтрационные воды, обычно кальциевого состава.

Впервые подобное толкование генезиса вод типа «боржом» было предложено В. М. Левченко (1947), который исходил из представлений С. А. Шукарева (1934) о первичных и вторичных водах. К первичным отнесены воды выщелачивания — хлоридные натриевые, гидрокарбонатные кальциевые и магниевые и сульфатные кальциевые. Вторичные же воды получаются смешением первичных или путем их метаморфизации. К числу последних были как раз отнесены гидрокарбонатные натриевые воды. Необходимо подчеркнуть, что к настоящему времени список первичных вод значительно расширен, причем гидрокарбонатные натриевые воды могут иметь и первичное происхождение. Таким образом, основная предпосылка автора нуждается в пересмотре.

В. М. Левченко считает, что воды боржоми образовались в результате метаморфизации гидрокарбонатных кальциевых вод типа источника Цагвери $\left(\text{CO}_2 2,4 \text{ М}_3 \frac{\text{HCO}_3 91}{\text{Ca} 61}\right)$ в районе Боржоми. Как видно из формулы, в этом источнике на долю $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ приходится всего 1,8 г/л.

В статье Левченко, по существу, нет никаких доказательств высказанной концепции. Он своими физико-химическими расчетами показал, что вода Боржоми представляет раствор, в котором все растворенные вещества находятся в состоянии химического равновесия. И конечный вывод автора, что «можно считать доказанным происхождение углекислых содовых вод Боржоми путем обменной адсорбции ионов кальция на ионы натрия (и магния)» (стр. 203), является совершенно неожиданным.

Любопытно отметить более высокую концентрацию CO_2 в гидрокарбонатных кальциевых водах по сравнению с гидрокарбонатными натриевыми, чего не должно быть, если рассматривать вторые воды как производные первых. Если же считать те и другие воды первичными, это различие вполне закономерно. При формировании гидрокарбонатных кальциевых вод только половина ювенильной углекислоты идет на построение HCO_3' , другая половина заимствуется при растворении известняков, что видно из формулы



При образовании гидрокарбонатных натриевых вод практически все ионы HCO_3' получают за счет растворения ювенильной углекислоты. Следовательно, при одном и том же количестве поступающей из глубины углекислоты в гидрокарбонатных кальциевых водах она будет находиться в большем избытке, чем в гидрокарбонатных натриевых.

Изложенные соображения не позволяют присоединиться к мнению цитированных авторов о вторичном происхождении вод типа «боржоми». Наши сомнения еще больше усугубляются после знакомства с работой Н. В. Церцвадзе (1960). На основании проведенных опытов автор заключает, что в поглощенном комплексе пород верхнемеловых известняков и среднеэоценовой вулканогенной толщи района Боржоми поглощенный натрий отсутствует. Породы же боржомского флиша иногда содержат его, но в таком малом количестве, что эти породы нельзя считать источником поглощенного натрия в процессе формирования высокосодовых минеральных вод. В циркуляции вод во флишевых породах основная роль принадлежит системе экзогенных и эндогенных трещин. Оказалось, что вода боржомского типа идет из горизонтов, залегающих ниже боржомского флиша, и она, пройдя эту свиту, не претерпевает почти никакого изменения в химическом составе.

Заслуживает внимания указание Церцвадзе на то, что в солевом составе вод литокластического флиша сода вообще отсутствует, тогда как для вод, приуроченных к вулканическому флишу, туфогенным песчаникам и туфо-брекчиям, характерно наличие соды. Последнее обстоятельство упомянутый автор объясняет образованием соды, с одной стороны, в результате взаимодействия с цеолитами, содержащимися в этих породах, и, с другой стороны, в процессе разложения натриевых силикатов, главным образом полевых шпатов. Вопрос же о генезисе содовых вод Боржоми он считает нерешенным.

Л. К. Овчинникова (1950), изучавшая минеральные воды Закарпатской Украины, пришла к выводу, что происхождение вод типа «боржоми» связано с глинисто-мергельными породами, заключающими содовый комплекс (стр. 269). Что же следует понимать под термином «содовый комплекс» и как он образовался, автор не дает объяснения.

Вопросы происхождения содовых вод трактуются в только что вышедшей монографии В. М. Куканова (1968) по сероводородным водам Мацесты. Изложенные этим автором взгляды на генезис природных вод довольно оригинальны, но не вполне согласуются с некоторыми установившимися представлениями в микробиологии и гидрохимии. Куканов исходит из следующего высказанного им кардинального положения: «Формирование газового состава всех генетических типов подземных вод и метаморфизацию их ионно-солевого состава мы связываем в основном с биохимической сульфатредукцией, осуществляющейся регионально за счет метана и других растворенных в воде углеводородных газов» (стр. 126).

Геохимическая роль метана как активного агента процесса восстановления в воде сульфатов подчеркнута в книге В. А. Соколова (1956). Тем не менее известные микробиологи (Л. И. Рубенчик, Ю. И. Сорокин, С. И. Кузнецов и др.), основываясь на экспериментальных данных, отвергают возможность десульфатизации вод метаном.

Путем исследования состава водных вытяжек из пород палеогена, мела, юры Куканов пришел к заключению, что «минерально-солевой комплекс» морских пород состоит из следующих воднорастворимых солей: хлористого натрия, редко, магния, сульфатов натрия, магния и кальция, гидрокарбонатов натрия. Базируясь на этом, основным источником регионального формирования «сульфатно- и гидрокарбонатных натриевых» поверхностных и подземных вод автор считает соответствующий минерально-солевой комплекс морских пород. Позволим себе привести по этому поводу следующие замечания. В таблице состава водных вытяжек, на которые ссылается цитируемый автор, приведены осредненные данные, и получается, что в одной и той же породе наряду с содой присутствуют ее антагонисты — сульфаты

кальция и магния. Неизвестно, каким способом пересчитывался ионный состав вытяжек в солевую форму. Кроме того, водные вытяжки дают искаженное представление о составе растворимых солей в почве или породе ввиду протекания в процессе приготовления вытяжек реакции катионного обмена. И если даже действительно в морском минерально-солевом комплексе присутствует сода и сульфаты натрия, то каков генезис этих не собственных морским водам и отложениям компонентов? Не спутана ли здесь причина со следствием, т. е. подобный солевой комплекс сформировался под воздействием сульфатно-натриевых или содовых вод и является вторичным. Об этом свидетельствует и отсутствие в водных вытяжках $MgCl_2$ (антагонист Na_2SO_4 и $NaHCO_3$) — этой «специфической», по В. А. Сулину, морской соли.

Как следует из монографии, Куканов объясняет происхождение содовых вод не растворением проблематического минерально-солевого комплекса, а более реальной причиной — десульфатизацией сульфатных натриевых вод. Последние наряду с гидрокарбонатными натриевыми отнесены этим автором к категории материковых, в отличие от минеральных вод Мацесты, являющихся морскими. Остановимся только на происхождении содовых углекислых вод, которые представлены на Черноморском побережье Кавказа различными модификациями. Приведем наиболее интересные примеры содовых вод из монографии Куканова:

г. Нефтегорск, скважина 1, майкопские песчаники

$$CO_2 \ 0,27 \ M_9 \frac{HCO_3^{86}}{Na^{95}},$$

Хопры, скважина 666, глубина 740—754 м, майкопские песчаники

$$CO_2 \ \text{неизв.} \ M_{14,8} \frac{HCO_3^{90}}{Na^{98}},$$

Красная Поляна, скважина 2, глубина 273—407 м, нижняя юра, глинистые сланцы

$$CO_2 > 0,3 \ M_{13,6} \frac{HCO_3^{54}Cl^{46}}{Na^{99}},$$

Красная Поляна, скважина 3, глубина 320—362 м, триас, песчаные известняки

$$CO_2 \ 1,46 \ M_{29} \frac{HCO_3^{77}[Cl^{22}]}{Na^{97}}.$$

В первых двух примерах фигурируют содовые воды типа «боржоми», в третьем примере — хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды типа «эссентуки» и в последнем случае присут-

ствуется исключительно высококонцентрированная для подземных условий содовая вода со значительной примесью хлоридов.

Как явствует из таблиц химического состава вод, помещенных в книге Куканова, содовые воды преобладают в палеогеновых, меловых и юрских отложениях. Водовмещающими породами являются песчаники, мергели, известняки. Минерализация этих вод в большинстве случаев составляет 1—2 г/л, газовый состав преимущественно метановый, иногда с примесью сероводорода. Происхождение подобного типа вод Куканов объясняет процессами химического разложения сульфатов, которые происходят регионально под воздействием метана, растворенного в воде, и только на отдельных участках — за счет битумов нефти. По расчетам этого автора, при разложении метаном 1 г сульфатов образуется 0,46 г свободной углекислоты. Терригенные отложения палеогена, мела и юры участка побережья Сочи—Гагра обогащены органическим веществом. В результате биохимического разложения сульфатов подземные воды полностью или частично теряют сульфаты, замещаемые гидрокарбонатами, и соответственно приобретают сероводород и углекислоту. Параллельно с этим водоносные породы снабжаются труднорастворимыми в воде сульфидами металлов.

Согласно Куканову, крупными источниками биохимического образования и скопления в водах гидрокарбонатов натрия и углекислоты могут служить терригенные породы, содержащие много сульфатов натрия. При разложении сульфатов кальция и магния углекислота в воде не аккумулируется, поскольку последняя непрерывно расходуется на образование карбонатов кальция и магния, выпадающих в осадок. Наиболее благоприятные условия для накопления в подземных водах углекислоты создаются в тех терригенных породах, которые интенсивно обогащены органическим веществом, сульфатами натрия и надежно изолированы от воздействия атмосферных агентов. По мнению цитируемого автора, формирование крупных месторождений углекислых содовых вод Кавказа и Крыма как раз обязано благоприятному сочетанию перечисленных условий, и, следовательно, большинство подобных месторождений генетически связано с биохимическим разложением сульфатов натрия пород под воздействием метана и других углеводородных газов.

Образование содовых вод путем биохимического восстановления сульфатных натриевых вод доказано экспериментально и подтверждается наблюдениями. Именно этим процессом легче всего объяснить генезис упомянутых содовых вод с минерализацией 1—2 г/л, газифицирующихся метаном. Однако Куканов в своих рассуждениях берет за основу два недоказанных исходных положения. Это, во-первых, десульфатизация вод метаном, т. е., по существу, абиогенным способом, хотя сам метан имеет биохимическое происхождение, и, во-вторых, обогащенность

водовмещающих пород сульфатами натрия. Никаких доказательств, кроме водных вытяжек, в пользу второго положения не приводится. А между тем мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в породах встречается несравненно реже, чем гипс. Что же касается генезиса углекислых вод типа «боржоми» и «эссентуки», вскрытых скважинами в Нефтегорске и Ясной Поляне, то объяснить формирование их при помощи одной десульфатизации никак нельзя.

В Забайкалье выделен тип балейских вод, который является аналогом вод «боржоми» (Ткачук и Толстихин, 1963). Со ссылкой на статью А. П. Карасевой (1960) авторы приводят следующую химическую формулу этих вод:

$$M_{16,4} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}81[\text{Mg}14\text{Ca}5]}, \quad t = 8,5^\circ.$$

Однако в самой статье Карасевой эта формула почему-то отсутствует. Карасева приводит следующий состав вод Балейского рудника, ссылаясь при этом на данные Н. И. Толстихина:

скважина в шахте № 1, глубина 243 м

$$\text{CO}_2 2,4 \quad M_{7,7} \frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Na}77(\text{Ca} + \text{Mg})23}.$$

Состав балейских вод весьма оригинальный. От типа «боржоми» они отличаются меньшим содержанием ионов хлора и более высокой концентрацией ионов щелочноземельных металлов.

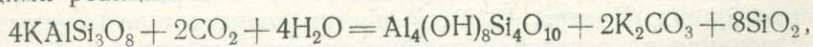
Как пишет Карасева, минерализация и температура гидрокарбонатных натриевых вод возрастают по мере вскрытия более глубоких горизонтов. Так, с глубины 166 м получены воды с общей минерализацией 5,8 г/л ($t=4^\circ$), с глубины 216 м — 7,6 г/л ($t=5,5^\circ$) и с глубины 266 м — 12,3 г/л ($t=7^\circ$). Подмеченная здесь закономерность имеет серьезное значение для понимания генезиса рассматриваемых вод. Можно думать, что накоплению соды в подземных водах благоприятствует повышенная температура, медленный водообмен, свойственный глубоким горизонтам, и соответствующая концентрация CO_2 .

Другие представители данного типа вод в Забайкалье обладают значительно меньшей минерализацией. Согласно Ткачук и Толстихину, балейские углекислые воды приурочены к основанию терригенных песчано-конгломератовых отложений юрского возраста в зоне тектонических трещин, подводящих эти воды из фундамента, представленного кислыми интрузивными породами типа гранодиоритов. Формирование вод происходило в условиях межгорной тектонической впадины. Разгрузка вод осуществляется в подземные выработки и в аллювиальные отложения главных продольных долин Забайкалья. Воды фундамента бассейна трещинно-жильные, воды чехла бассейна такие же. Условия водообмена малоблагоприятные.

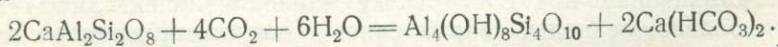
По мнению Карасевой, в отличие от боржомских вод, генетически связанных с хорошо промытыми флишевыми отложениями, сохранившими «морской поглощенный катионный комплекс», воды балейского типа образуются путем выщелачивания изверженных и метаморфических пород в условиях более глубокой и замедленной циркуляции. Автор не касается кардинального вопроса: какие же минералы, входящие в состав горных пород, выщелачиваясь, способны снабжать подземную воду содой.

Уместно здесь коснуться дискуссии, возникшей по поводу происхождения химического состава балейских минеральных вод. В. П. Новик-Качан (1958) описал гидрогеологические условия Балейского рудного месторождения. Согласно этому автору, в пределах Балейской депрессии развиты высоконапорные трещинные воды, относящиеся в основном к содовому типу. Наиболее минерализованные углекислые воды встречаются только в центральной части депрессии, в пределах рудного блока. Основываясь на пространственной связи минеральных вод с участками оруденения, Новик-Качан полагает, что формирование их состава происходило под влиянием рудообразования и пострудных проявлений гидротермальной деятельности, продолжающейся до настоящего времени в форме выделений из недр струй углекислого газа. В процессе образования месторождения и позже имели место глубокие изменения вмещающих пород, сопровождающиеся переходом в водную фазу таких компонентов, которые оказывали существенное влияние на минерализацию подземных вод.

Особое значение упомянутый автор придает каолинизации и адуляризации, проявляющейся в широких масштабах в гранитоидных горных породах и конгломератах, в состав которых входит 50% полевых шпатов. Каолинизация протекала под влиянием выделяющейся из недр углекислоты. Она сопровождалась разложением полевых шпатов, входящих в состав вмещающих горных пород. Этот процесс Новик-Качан иллюстрирует следующими реакциями:



или



По данным химического анализа, во вмещающих породах Балей (гранитоиды, конгломераты, песчаники) и особенно в рудах содержание калия в несколько раз больше натрия. Следовательно, подземные воды рудного блока должны быть калиевыми (поташными).

Новик-Качан считает, что освобождающийся калий не переходил в раствор, а расходовался на образование новых минералов, таких, как адуляр, гидрослюда и др. Калий обнаруживается в каолините—минерале, весьма широко распространенном

на участке оруденения и в различных гидрослюдах. Образующиеся при каолинизации карбонаты кальция также переходили в раствор, а некоторая часть их выпадала в осадок в форме кальцита. Во вмещающих горных породах — магматических и осадочных — кальцит нередко образует прожилки или является цементом. Благоприятным фактором для образования минерализованных углекислых подземных вод является закрытый характер депрессии. Вследствие этого подземные воды застаивались, увеличивалась их минерализация и накапливалась свободная углекислота. К сожалению, Новик-Качан не разъяснил, каким образом и за счет каких источников произошло накопление в подземных водах ионов натрия.

Пять лет спустя А. П. Карасева (1963) опубликовала собственное объяснение генезиса минеральных вод Балея, не приводя при этом никаких критических замечаний по концепции своего предшественника. В основе формирования рассматриваемых вод, по мнению Карасевой, лежит процесс катионного обмена. Она считает, что инфильтрационные воды, насыщенные CO_2 , растворяют карбонаты кальция, содержащиеся в форме кальцита в породах. Как известно, при парциальном давлении CO_2 , равном 1 атм., растворимость углекислого кальция при температуре 20° достигает 1,1 г/л. В условиях депрессии вследствие ее закрытого характера парциальное давление может быть выше. Ссылаясь на теоретические расчеты В. М. Левченко (без указания литературного источника), автор полагает, что общее содержание CO_2 в минеральных водах Балея должно возрастать по мере вскрытия более глубоких горизонтов и на глубине 316 м достигает 8,8 г/л. В то же время фактически наблюдаемые концентрации CO_2 в балейских минеральных водах колеблются от 0,9 до 2,75 г/л, причем максимальной минерализации воды (16,4 г/л) соответствует минимальное содержание CO_2 в растворе (0,9 г/л).

Поскольку предельная растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ при высоких давлениях (до 56 атм.) углекислого газа равняется примерно 6,4 г/л (Бунеев, 1932), Карасева допускает возможность образования на некоторой глубине углекислых гидрокарбонатных кальциевых вод с такой же минерализацией. Затем эти предполагаемые воды, соприкасаясь с вмещающими породами, вступают в обменную реакцию с их поглощенным комплексом и вытесняют из него ионы натрия, которые поступают в раствор. Уход из раствора кальция нарушает карбонатное равновесие и создает предпосылки для растворения новых порций карбоната кальция и последующего катионного обмена кальция на натрий. Последний обладает высокой растворимостью и легко удерживается в растворе. Только так, по мнению Карасевой, можно объяснить высокую минерализацию гидрокарбонатных натриевых вод Балея, достигающую на глубине 316 м 16,4 г/л.

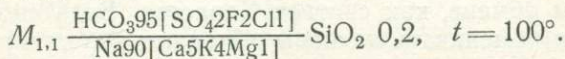
В своих рассуждениях Карасева исходила не из конкретной геологической обстановки, а из ряда произвольных допущений. Возникновение гидрокарбонатных кальциевых вод с минерализацией 6,4 г/л в природе мало вероятно, так как высокие парциальные давления, по-видимому, возможны на больших глубинах, где господствуют значительные температуры, сводящие до нуля величину растворимости CaCO_3 . Размеры поглощенного комплекса скальных пород (песчаники, конгломераты, граниты), в которых циркулируют балейские воды, совершенно ничтожны. Влияние же карбонатного цемента на состав вод может выражаться только в непосредственном растворении CaCO_3 , но не в катионном обмене, как считает Карасева. Ведь способностью поглощать и обменивать катионы обладают нерастворимые коллоидные частицы.

Сравнительно недавно В. П. Новик-Качан (1966) снова вернулся к интересующей нас проблеме. Он пишет, что Балейская депрессия выполнена терригенными осадками, которые накапливались в озерном бассейне. Следовательно, поглощенный комплекс такого рода осадков должен быть существенно кальциевым, но не натриевым. Циркуляция подземных вод локализована в зонах некоторых разломов, и контакт их с горными породами весьма ограничен. Углекислые минеральные воды приурочены только к рудоносным и рудопроводящим структурам, т. е. к путям поступления из недр и циркуляции углекислоты в толще рудовмещающих горных пород. Автор по-прежнему настаивает на том, что химический состав минеральных вод формировался под влиянием процессов гидротермального изменения рудовмещающих изверженных и осадочных пород, из которых наибольшее значение имеет каолинизация полевых шпатов. Каолинизация в пределах Балейского месторождения выражена интенсивно, особенно в гранитоидах. Следствием каолинизации является полный вынос из полевошпатовых пород кальция и натрия с образованием углекислых солей. Первоначально образуются воды кальциево-натриевые, дальнейшее же возрастание минерализации происходит только за счет гидрокарбонатов натрия.

По заключению Новик-Качана, мы здесь сталкиваемся с особым случаем формирования содовых вод, не укладывающимся в обычные схемы, поскольку имеет место непосредственная связь этого процесса с рудной и пострудной гидротермальной деятельностью. Автор, по нашему мнению, стоит на правильных позициях, объясняя генезис химического состава данных вод явлениями глубокого взаимодействия вод с горными породами, в частности процессами каолинизации. Однако причина образования именно чистых содовых (NaHCO_3 81% экв.) минерализованных вод все же при этом не вскрыта. По-видимому, рудообразование не оказало прямого влияния на химию вод.

Аналогичные воды образуются вне всякой связи с рудными месторождениями. Связь здесь, очевидно, заключается в том, что рудоносные структуры явились хорошими коллекторами углекислых содовых вод. Вероятнее всего, формирование их осуществлялось при высоких температурах, чем и объясняется низкое содержание в них гидрокарбонатов кальция.

Гидрокарбонатные натриевые воды относятся к редкому типу вулканических вод. В статье, посвященной термальным водам вулканического происхождения, Д. Е. Уайт (1965) приводит гидрокарбонатный натриевый состав воды скважины в Вайракей (Новая Зеландия)



Автор считает, что вулканические гидрокарбонатные натриевые воды обычно циркулируют ниже зоны свободного доступа воздуха. При поверхностном окислении связанной с ними H_2S эти воды могут переходить в кислые сульфатные натриевые. Генезис гидрокарбонатных натриевых вод объясняется так. На довольно значительной глубине (по крайней мере 1000 футов) из поднимающихся глубинных хлоридных натриевых вод выделяется пар, содержащий CO_2 , который на каком-то верхнем уровне конденсируется водой атмосферного происхождения. Затем растворенная углекислота начинает взаимодействовать с вмещающими породами. Так как карбонаты кальция и магния при высокой температуре слабо растворимы, то воздействию подвергаются натриевые силикаты и гидрокарбонаты натрия становятся преобладающими в растворе.

Допускается возможность формирования подобных вод несколько иным путем. Паровая фаза с высоким содержанием CO_2 выделяется из хлоридных натриевых вод, фильтрующихся в горизонтальном направлении, и затем растворяется на более высоких уровнях в обычных грунтовых водах, нагретых вследствие кондуктивной теплоотдачи и под действием пара. Последующие реакции с вмещающими породами приводят к формированию гидрокарбонатных натриевых вод.

Итак, согласно Уайту, гидрокарбонатные натриевые воды образуются в результате конденсации водяного пара с последующими реакциями с вмещающими силикатными породами при активном участии CO_2 . Основным же типом гидротерм районов действующего вулканизма Уайт считает хлоридные натриевые воды, с которыми связано происхождение остальных химических типов термальных вод.

Любопытные сведения о содовых озерах в районе действующего вулканизма Восточной Африки (Танзания и Кения) приведены в статье А. В. Горячева (1968). Вулканы располагаются здесь в пределах гигантских зон разломов, получивших название

рифтов. В 16 км от действующего вулкана Олдоньо Ленгаи расположено содовое озеро Натрон. В пределах этого вулкана «развиты молодые своеобразные породы, получившие название карбонатитов, а также потоки соды» (Горячев, стр. 90). Автор указывает на генетическую связь с рифтом Грегори огромных содовых озер: Рудольф, Баринго, Накуру, Магади, Натрон и других, гигантской цепочкой простирающихся по основной и боковым ветвям рифта и нигде за его пределами в таких масштабах не встречающихся. По мнению Горячева, сода поступает из больших глубин по зонам разломов, в той или иной форме проникающих до мантии. При отсутствии стока, а также сильного испарения содовые воды в озерах достигли высокой концентрации.

За неимением данных, можно предложить альтернативное решение вопроса о генезисе вулканических содовых вод Восточной Африки. Либо мы действительно имеем дело с особой модификацией вулканических содовых гидротерм, свойственных только для африканского континента, либо эти содовые воды сформировались путем взаимодействия горячих вод или паров с боковыми породами. Температура пород при внедрении интрузии достигает 500—1200°, и вулканические очаги могут рассматриваться как активизаторы гидрохимических процессов.

Обратимся теперь к углекислым гидрокарбонатным водам, занимающим по своему химическому облику промежуточное положение между гидрокарбонатными натриевыми (содовыми) и гидрокарбонатными кальциевыми (известковистыми) водами. В этих промежуточных водах в тех или иных количествах присутствует сода. Представителем таких вод является источник Ласточка в Приморском крае. Состав воды этого источника, по В. Г. Ткачук и Н. И. Толстухину (1960), следующий:

$$\text{CO}_2 \ 3,0 \ M_{4,4} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}51[\text{Mg}22\text{Ca}22]}, \quad t = 5^\circ.$$

Группа источников сходного состава зафиксирована М. А. Волковой и Н. В. Яснитской (1963) в южной части Восточного Саяна. Приведем состав некоторых источников:

Тиссинский

$$\text{CO}_2 \ 0,97 \ M_{2,8} \frac{\text{HCO}_3^{97}[\text{SO}_4^{2}\text{Cl}1]}{\text{Na}41\text{Ca}33[\text{Mg}24\text{Fe}2]}, \quad t = 6,0^\circ,$$

Биче-Соруг

$$\text{CO}_2 \ 0,8 \ M_{1,1} \frac{\text{HCO}_3^{96}[\text{Cl}2\text{SO}_4^{2}]}{\text{Na}38\text{Mg}28\text{Ca}27[\text{Fe}7]}, \quad t = 10^\circ,$$

Шутхулайские

$$\text{CO}_2 \ 1,7 \ M_{3,2} \frac{\text{HCO}_3^{90}[\text{Cl}8\text{SO}_4^{2}]}{\text{Na}58\text{Ca}26[\text{Mg}15\text{Fe}1]}, \quad t = 3^\circ.$$

Характеризуемые источники связаны с зоной дробления пород в тектоническом разломе. Район их выхода сложен гранито-гнейсами. Наряду с источниками указанного состава здесь же, в ближайшем соседстве, вытекают углекислые источники с гидрокарбонатной магниевой-кальциевой и гидрокарбонатной кальциевой водой. Минерализация последних менее 1 г/л.

Волкова и Яснитская считают, что углекислые гидрокарбонатные кальциевые воды сформировались в результате простого выщелачивания вмещающих пород подземными водами, циркулирующими в верхней трещиноватой зоне кристаллических пород и активизированными растворенной в них углекислотой. Гидрокарбонаты кальция заимствуются из щелочноземельных полевых шпатов изверженных и метаморфических пород, широко здесь распространенных. Обогащение вод магнием и в меньшей степени железом происходит в основном за счет разрушения силикатов и алюмосиликатов.

Углекислые воды с повышенным содержанием гидрокарбонатов натрия и большей величиной минерализации (до 3 г/л), согласно авторам, формируются на более значительных глубинах. В этих условиях скорости движения их замедленны и наряду с процессами простого выщелачивания вмещающих пород происходит метаморфизация вод «путем обменных реакций скапливающегося в растворе кальция на катионы щелочных металлов разрушенных перетертых пород зон дробления» (стр. 143).

Углекислые воды ярко выраженного гидрокарбонатного класса со смешанным катионным составом отмечены в районах современной вулканической деятельности. Приведем для примера химический состав двух источников на Камчатке по данным В. В. Иванова (1960):

Нижне-Щапинские

$$\text{CO}_2 0,4 \quad M_{3,0} \frac{\text{HCO}_3^{83}}{\text{Na}42\text{Mg}39}, \quad t = 25^\circ,$$

Нижне-Опалинские

$$\text{CO}_2(?) \quad M_{3,8} \frac{\text{HCO}_3^{83}}{\text{Na}43\text{Mg}45}, \quad t = 19^\circ.$$

Содержание H_2SiO_3 в первом источнике 207 мг/л, во втором 94,4 мг/л.

В. В. Иванов в исследованном им районе выделяет группу углекислых гидрокарбонатных вод с различными соотношениями Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , невысокой для термальных вод температурой (менее 25°) и относительно небольшой минерализацией. Отличительной особенностью этих вод является более высокое содержание Mg^{++} по сравнению с Ca^{++} и Na^+ ; эти воды часто являются кальциево-магниевыми или натриево-магниевыми. Данные воды формируются в зоне неглубокой циркуляции, преимущественно

в вулканических породах, обогащающихся углекислотой в результате диффузии CO_2 из более глубоких пересыщенных углекислотой терм. Данная группа вод является как бы переходной от термальных к холодным углекислым водам.

Б. А. Бедером (1960) в Восточной Фергане выявлена группа углекислых источников с гидрокарбонатной водой смешанного катионного состава. Источники вытекают на высоте 2000—3000 м. Большая часть их связана с юрскими породами — песчаниками и аргиллитами. Ниже приводится химическая характеристика некоторых из них:

Байбиче

$$\text{CO}_2 \ 0,8 \ M_{0,9} \frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Na}55[\text{Ca}24\text{Mg}21]}, \quad t = 8^\circ,$$

Яссинский нарзан

$$\text{CO}_2 \ 0,4 \ M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3^{92}}{\text{Ca}48\text{Mg}26\text{Na}26}, \quad t = 9,5^\circ.$$

Чавай Восточный

$$\text{CO}_2 \ 1,0 \ M_{2,8} \frac{\text{HCO}_3^{84}[\text{Cl}16]}{\text{Na}80[\text{Mg}11]}, \quad t = 8,5^\circ.$$

Следует подчеркнуть, что Яссинский нарзан не подходит по составу к кисловодскому нарзану ввиду существенных расхождений в анионной части и в соотношениях между ионами (различные типы по Алекину).

По данным Бедера, область распространения углекислых источников характеризуется развитием осадочных отложений, обогащенных органическим веществом в виде мощных пластов угля, углистых и сажистых пропластков при отсутствии изверженных пород, особенно пород, принадлежащих к новейшим магматическим очагам. Выходы углекислых источников приурочены к сводам антиклинальных складок.

Упомянутый автор не касается вопроса происхождения ионного состава углекислых источников. Несмотря на наличие здесь пластов угля все же больше оснований объяснять химический состав источников не процессами десульфатизации, а именно особенностями минералогии водоносных пород, в частности песчаников.

Сравнивая охарактеризованные углекислые воды содового типа, в которых вместе с Na^+ доминирует Ca^{++} или Mg^{++} , с неуглекислыми водами коры выветривания изверженных пород, можно заметить сходство их химического состава. Различие заключается в величине минерализации. Более высокая минерализация углекислых вод связана с агрессивным действием углекислоты. Стало быть, выводы, полученные ранее в отношении генезиса ионного состава неуглекислых вод в коре

выветривания, мы можем распространить и на данные углекислые воды.

Перейдем к выяснению генезиса соды в водах более сложного состава, в которых ионы HCO_3' разделяют первенство с ионами Cl' или SO_4'' . Начнем с интересных в генетическом и практическом отношениях углекислых хлоридно-гидрокарбонатных (или гидрокарбонатно-хлоридных) натриевых вод, относящихся к водам типа «эссентуки» и известных под названием соляно-щелочных. Этот тип вод обычно трехкомпонентный: среди катионов доминирует натрий, среди анионов — ионы хлора и гидрокарбонатные. Воды такого состава широко распространены в пределах Большого и Малого Кавказа, Карпатах, Камчатке, Забайкалье и других районах. Соляно-щелочные воды можно встретить в нефтеносных районах. В этом случае они имеют иной газовый состав (метан, азот).

Согласно А. М. Овчинникову (1960), воды типа «эссентуки» связаны главным образом с осадочными породами, а повышенное содержание в них хлоридов натрия объясняется участием древних вод морского происхождения, претерпевших сложный путь метаморфизации. Хлор-бромный коэффициент этих вод чаще всего равен 300, т. е. близок к океаническому, что указывает на отсутствие процесса выщелачивания галогенных толщ.

Приведем характеристику основных углекислых соляно-щелочных источников типа «эссентуки № 17» (И. Я. Пантелеев, 1963):

коренная струя

$$\text{CO}_2 1,8 \quad M_{11,8} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{Cl} 40}{\text{Na} 92}, \quad t = 12^\circ,$$

скважина 46 (дублер)

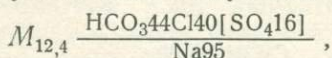
$$\text{CO}_2 1,5 \quad M_{13,7} \frac{\text{HCO}_3 58 \text{Cl} 42}{\text{Na} 92}, \quad t = 37^\circ.$$

По мнению Пантелеева, формирование вод эссентукского месторождения происходит в результате сложного взаимодействия и смешения вод различных горизонтов верхнего и нижнего мела. Главными составляющими являются углекислые воды валанжина, пресные воды песчано-глинистой толщи нижнего мела и соленые хлоридные натриевые воды верхнего мела. Встреча и взаимодействие этих трех типов вод происходят в тектонической зоне на стыке Северо-Кавказской моноклинали и Ставропольского поднятия. Чтобы доказать правильность такого предположения, было произведено смешение исходных типов вод в соответствующих пропорциях. В результате получена вода следующего состава:

$$M_{8,7} \frac{\text{Cl} 60 \text{HCO}_3 33 [\text{SO}_4 7]}{\text{Na} 75 [\text{Ca} 19 \text{Mg} 6]}.$$

Как видим, образовалась гидрокарбонатно-хлоридная натриевая вода меньшей минерализации, чем эссентукская, с незначительным содержанием соды. Пантелеев полагает, что наряду с процессом смешения одновременно происходит растворение карбонатов кальция в углекислой среде, которому сопутствуют обменные реакции Ca^{++} воды на Na^{+} породы по схеме Гедройца, что и приводит к накоплению в водах соды. Выдвинутое предположение подверглось экспериментальной проверке в физико-химической лаборатории Пятигорского бальнеологического института под руководством В. Н. Суркова. Опыты проводились в автоклаве высокого давления при температуре 20° и давлении углекислоты 30 атм. В ходе опытов исходные воды смешивались в прежних пропорциях, но наряду с этим воды взаимодействовали с породами. Был взят мергель оползневого горизонта, содержащий много поглощенного натрия.

В конце пятого опыта (каждый опыт продолжался около 18 часов) была получена вода следующего состава:



т. е. соляно-щелочная вода, отличающаяся от «эссентуков № 17» присутствием сульфатов и несколько пониженным содержанием NaHCO_3 .

Поскольку наша цель состоит в выяснении генезиса соды в природных водах, мы и в данном случае остановимся только на этом вопросе. При обсуждении генезиса вод Боржоми отмечалось, что высокие концентрации соды не могут возникнуть в природных условиях по реакции Гедройца. В водах «эссентуки № 17» на долю NaHCO_3 приходится около 6—8 г/л, т. е. не менее, чем в Боржоми. Почему в результате проведенных Сурковым опытов все же удалось получить содержание соды в воде почти 5 г/л? Причина здесь в высоком давлении (30 атм.) углекислоты, созданном в автоклаве, что и обусловило интенсивное растворение карбоната кальция. Однако в тектонической зоне в пределах верхней километровой толщи, где, согласно изложенной концепции, формируются соляно-щелочные воды, такое давление углекислоты маловероятно.

Может быть в более глубоких горизонтах парциальное давление CO_2 достигает указанной величины, но там растворимость CaCO_3 практически сводится к нулю ввиду высокой температуры. Измерения парциального давления (P_{CO_2}) в скважинах и газифирующих источниках показывают, что CO_2 способно создавать избыточное давление порядка 2—3 атм. Таким образом, в автоклаве искусственно были созданы условия, далекие от действительных.

Кроме того, серьезные сомнения вызывает основное положение автора о смешении вод трех разных составов. Ввиду

параллелоструйного (ламинарного) движения подземных вод смешение их возможно в самых верхних горизонтах, если восходящие минеральные воды встречают на своем пути грунтовый поток. В более глубоких горизонтах смешение происходит в исключительных случаях и совершается крайне медленно. Любопытно отметить особенность гидрохимии крупных рек: ввиду значительной ширины таких рек воды впадающих в них притоков перемешиваются очень медленно, несмотря на турбулентный характер движения, 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 (Зенин, 1961).

По данным А. Б. Авдеевой (1960), воды типа «эссенуки» в Нахичеванской АССР залегают в мергелисто-известковых отложениях сенона в центральной наиболее погруженной части артезианского бассейна. Наиболее яркими представителями их являются:

Нагаджир

$$M_{6,6} \frac{\text{Cl}53\text{HCO}_339}{\text{Na}96}, \quad t = 18,5^\circ,$$

Джультфа

$$M_{20} \frac{\text{Cl}63\text{HCO}_331}{\text{Na}86}, \quad t = 26,5^\circ.$$

По мнению названного автора, эти воды формируются «в результате смешения древних инфильтрационных вод с метаморфизованными остатками древних морских вод» (стр. 116). Связь с морскими водами обосновывается значениями «генетических коэффициентов» $\left(\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}, \frac{r\text{Na}}{r\text{Cl}}, \frac{\text{Cl}}{\text{B}} \text{ и др.} \right)$, которые для данных вод такие же, как и для морской воды. Если генезис хлоридов натрия признается морским, то образование гидрокарбонатов натрия, по автору, обусловлено реакциями катионного обмена по схеме Гедройца. На долю NaHCO_3 в водах источника Джультфа приходится около 6,5 г/л. Формирование углекислых вод происходит в пределах зон тектонических разломов.

Уместно здесь привести выводы С. И. Пахомова (1965) о генезисе углекислых вод Приэльбрусья. Минеральные углекислые воды циркулируют по трещинам глубинных разломов; состав их разнообразный. Встречаются хлоридно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-хлоридные натриевые воды. Например, в Кубанском районе источники № 50 и 56 имеют следующий состав:

источник № 50

$$\text{CO}_2 1,4 \quad M_{8,0} \frac{\text{HCO}_3 49 \text{Cl} 49}{\text{Na} 88}, \quad t = 6^\circ,$$

источник № 56

$$\text{CO}_2 \ 3,0 \ M_{11,2} \frac{\text{Cl}59\text{HCO}_3^{37}}{\text{Na}83}, \ t = 5^\circ.$$

Паховым предпринята оригинальная попытка судить об относительной глубине формирования углекислых вод по величине кальциево-стронциевого $\left(\frac{\text{Ca}}{\text{Sr}}\right)$ коэффициента. Автором установлено, что накопление стронция в углекислых водах Приэльбрусья происходит в результате выщелачивания различных, главным образом магматических пород. Величина кальциево-стронциевого коэффициента может характеризовать глубину формирования углекислых вод. По величине этого коэффициента все углекислые воды делятся на две группы: воды поверхностного происхождения с высоким значением $\frac{\text{Ca}}{\text{Sr}}$ (более 200) и глубинные воды с низким значением коэффициента. Все углекислые хлоридно-гидрокарбонатные воды являются глубинными. Согласно автору, низкие величины кальциево-стронциевого коэффициента углекислых минеральных вод не могут свидетельствовать об участии солевого комплекса морской воды в их образовании.

Воды типа «эссендуки» встречаются на территории Карпат. Они «приурочены к слабопромытым флишевым песчаниковым отложениям» (Голева, 1960, стр. 369). К их числу принадлежат:

Соймы

$$\text{CO}_2 \ 1,8 \ M_{7,3} \frac{\text{Cl}57\text{HCO}_3^{43}}{\text{Na}74}, \ t = 12^\circ,$$

Драгово

$$\text{CO}_2 \ 1,6 \ M_{6,7} \frac{\text{Cl}51\text{HCO}_3^{49}}{\text{Na}89}, \ t = 8^\circ.$$

Как явствует из формул, воды являются углекислыми гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми. По мнению Г. А. Голевой, в формировании этих вод участвуют растворы, отжатые из морских песчано-глинистых отложений, на что указывает повышенное содержание в них йода (0,05 мг/л).

Так называемый торейский тип углекислых вод в Забайкалье по химическому составу близок к «эссендукам», но отличается повышенной концентрацией SO_4^{2-} , а также Ca^{2+} и Mg^{2+} :

источник Зун-Торейский

$$\text{CO}_2 \ 0,9 \ M_{5,6} \frac{\text{HCO}_3^{44}\text{Cl}36[\text{SO}_4^{20}]}{\text{Na}75[\text{Mg}16\text{Ca}9]}, \ t = 2^\circ.$$

Углекислые воды торейского типа заключены в континентальных меловых отложениях артезианских мульд и, по предположению А. П. Карасевой (1960), формируются путем смешения засоленных подземных вод с углекислыми водами, поступаю-

щими по зонам тектонических нарушений из пород кристаллического фундамента.

На территории Монгольской Народной Республики зафиксированы холодные углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые источники (Маринов, Попов, 1963).

Источник Ара-Шанды-Булак расположен на тектоническом контакте гранитов с нижнемеловыми песчаниками. Химический состав воды следующий:

$$\text{CO}_2 \text{ 0,6 } M_{9,7} \frac{\text{HCO}_3 49 \text{Cl} 28 [\text{SO}_4 22]}{\text{Na} 93 [\text{Ca} 5 \text{Mg} 2]}, \quad t = 10 \div 12^\circ.$$

Вблизи источника на поверхности почвы наблюдаются тонкие корочки соды и глауберовой соли. На долю NaHCO_3 в источнике приходится около 4 г/л.

Источник Халдзан-Обо-Аршан вытекает на контакте юрских эффузивно-осадочных пород и нижнемеловых отложений. Вода этого источника по химическому составу близка к «эссендукам»

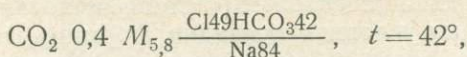
$$\text{CO}_2 \text{ 1,6 } M_{12} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{Cl} 40}{\text{Na} 90 [\text{Ca} 5 \text{Mg} 4]}, \quad t = 12,5^\circ.$$

Как видно из формулы, в воде источника на долю NaHCO_3 приходится примерно 6 г/л. Н. А. Маринов и В. Н. Попов образование этих источников объясняют тем, они приурочены к мезокайнозойским песчано-глинистым отложениям в замкнутых котловинах с затрудненным водообменом и находятся в условиях засушливого климата, где испарение преобладает над осадками. Не исключена возможность, по мнению авторов, что в некоторых котловинах и впадинах распространены солонцы, способствующие формированию щелочных грунтовых вод.

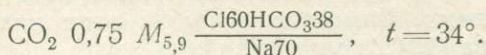
Вряд ли предложенное объяснение является правдоподобным. Температура источников значительно выше средней годовой температуры окружающей местности (0, +2°). Это воды с относительно глубокой циркуляцией, они не подвержены влиянию испарения. Скорее всего, обогащение солями происходит в недрах земли. Любопытно отметить, что из 30 описанных авторами углекислых источников 25 обладают гидрокарбонатным кальциевым составом и только пять относятся к содовому типу. Минерализация гидрокарбонатных кальциевых вод значительно ниже содовых, температура не превышает 5°.

Аналоги вод типа «эссендуки» зафиксированы в районах современной вулканической деятельности. Приведем формулы химического состава углекислых гидрокарбонатно-хлоридных натриевых термальных вод Камчатки по данным В. В. Иванова (1960):

источники Пущинские

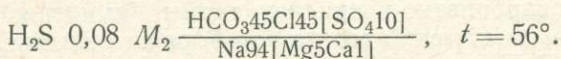


источники Дачные



В источниках содержится H_2SiO_3 в количестве 130—170 мг/л. По мнению Иванова, углекислые гидрокарбонатно-хлоридные натриевые термы, так же как и гидрокарбонатные натриевые, формируются обычно на значительных глубинах в закрытых и полужакрытых геологических структурах, характеризующихся замедленным водообменом.

Воды рассматриваемого химического состава могут быть сероводородными. Процессы десульфатизации в условиях ограниченного запаса сульфатов приводят в конечном счете к возникновению хлоридно-гидрокарбонатных натриевых бессульфатных вод (Яроцкий, 1960). В качестве примера указывается месторождение минеральных вод курорта Горячий Ключ (Краснодарский край). Свита Горячего Ключа представлена чередованием аргиллитов и песчаников. Породы разбиты системой крупных тектонических трещин. Состав вод, вытекающих из песчаников, следующий:



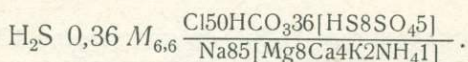
В водоносных горизонтах свиты Горячего Ключа Яроцким выявлена вертикальная гидрохимическая зональность. Сверху, в зоне свободного водообмена, фильтруются пресные воды смешанного (шестерного) состава. Ниже залегают слабоминерализованные слабосероводородные гидрокарбонатные натриевые воды. Еще ниже, на значительной глубине (порядка 2000 м), расположена зона гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод.

Формирование вод, по автору, обусловлено взаимодействием вод, поступающих из зоны свободного водообмена, с породами свиты Горячего Ключа. Эти процессы приводят к обогащению воды хлоридами натрия, увеличению концентрации Na^+ в результате обменной адсорбции с поглощенным комплексом пород и восстановлению сульфатов. Все эти явления развиваются благодаря наличию в геологическом разрезе глинистых слоев, обладающих высокой обменно-адсорбционной способностью и характеризующихся присутствием органического вещества и пиритом.

Такая трактовка генезиса вод нуждается в серьезной проверке. Принимая во внимание весьма слабую проницаемость

глинистых слоев, вряд ли можно придавать им решающее значение в формировании солевого состава минеральных вод.

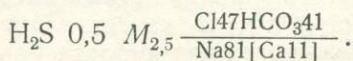
В аналогичных условиях, очевидно, формируются Чокракские сероводородные воды в северо-восточной части Керченского полуострова, принадлежащие к содовому типу. Водоносный горизонт залегает в чокракских известняках, подстилаемых майкопскими глинами. Химический состав этих вод, по данным М. М. Фомичева (1948), следующий:



Происхождение соды, так же как и сероводорода, обусловлено скорее всего биохимическими процессами.

В Ферганском артезианском бассейне (Узбекистан) имеются месторождения крепких сероводородных вод, среди которых встречаются гидрокарбонатно-хлоридные натриевые воды следующего состава (Бедер, 1960):

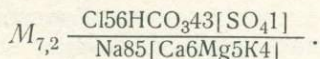
месторождение Чонгора



Эти воды связаны с нефтеносными пластами палеогена; они залегают в известняках и песчаниках.

Совсем в иной геологической обстановке формируются метановые гидрокарбонатно-хлоридные термы Камчатки.

Приведем химический состав вод Горячего Ключа на острове Итуруп (В. В. Иванов, 1960)

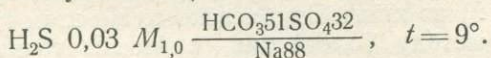


Источник характеризуется типичным морским хлор-бромным коэффициентом (около 318). Метановые термы формируются в глубоких частях артезианских бассейнов, сложенных третичными отложениями.

Перейдем к знакомству со следующей модификацией вод содового типа, которые по преобладающим ионам являются сульфатно-гидрокарбонатными или гидрокарбонатно-сульфатными натриевыми с низким содержанием ионов щелочных земель. По поводу распространения этих вод мы располагаем значительно меньшей информацией, что, возможно, объясняется тем, что они менее часто встречаются в природных условиях по сравнению с предыдущими водами.

Сульфатно-гидрокарбонатные натриевые сероводородные воды развиты по окраине Русской платформы и в антиклинальной зоне Карпат, сложенной песчаниками, аргиллитами и сланцами мелового и палеогенового возраста. В качестве примера

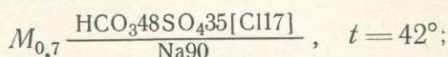
приведем химическую формулу источника Яловичора в горном районе Северной Буковины (Голева, 1960)



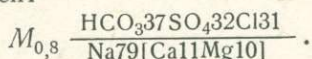
Образование вод указанного состава автор связывает с недостатком поступления сульфатов из промытых слабопиритизированных флишевых отложений. Невысокое содержание сероводорода обусловлено отсутствием необходимого количества органического вещества.

Сульфатно-гидрокарбонатные натриевые термальные воды невысокой минерализации вскрыты скважинами в Ферганском артезианском бассейне на глубине 700—800 м (Бедер, 1960). Воды залегают в песках бактрийского яруса неогена. Ниже приводится характеристика этих вод:

скважина Ванновская

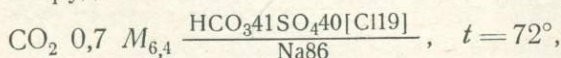


скважина Избаскент



Воду второй скважины можно назвать хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатной натриевой.

В Карловых Варах (Чехословакия) имеется 13 термальных источников, температура которых от 41 до 72° и общий дебит 33 л/сек. Наивысшую температуру имеет всемирно известный источник Вржидло (по-немецки Шпрудель). Химический состав вод источников аналогичный. Приводим химическую формулу источника Шпрудель



По данным Л. И. Барабанова (1959), эти термальные углекислые воды связаны с молодым вулканизмом и новейшими тектоническими движениями. По преобладающим ионам воду Шпруделя можно назвать сульфатно-гидрокарбонатной натриевой (глауберово-щелочной). Принимая во внимание своеобразную геологическую обстановку выхода этого источника, генезис химического состава его вод представляется сложным.

Углекислые воды содового типа широко развиты в районах современной или недавно потухшей вулканической деятельности. Для примера возьмем Кавказ.

В монографии М. И. Врублевского (1962) дана химическая характеристика 290 минеральных источников Центрального Кавказа. Любопытно отметить, что подавляющее большинство их

относится по химическому составу к первому (содовому) типу. Для доказательства приведем весьма наглядный для нашей цели график (рис. 9) из книги Врублевского. На этом графике, составленном по методу Толстихина, нанесены точки химического состава вод источников южного склона Кавказского хребта. Как известно, на графике-квадрате Толстихина очень четко выделяются воды содового типа: точки их состава располагаются выше диагонали. Ниже диагонали сосредоточены точки состава вод второго и третьего типов.

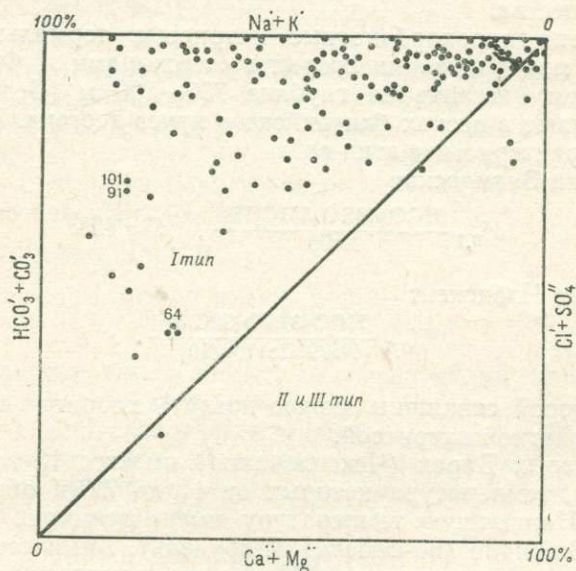


Рис. 9. Химическая характеристика минеральных вод южного склона Кавказского хребта по М. И. Врублевскому.

Итак, обращаясь к графику, мы видим, что только несколько точек попадает на диагональ или ниже нее, т. е. не относится к первому типу. Чем ближе точки расположены к правому верхнему углу квадрата, тем ярче выражен первый тип и тем больше в них соды. Ввиду перегруженности графика указаны номера только некоторых источников.

По расположению точек на квадрате можно сказать, что среди минеральных источников южного склона встречаются почти чистые гидрокарбонатные натриевые, а также хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды. Приведем примеры из книги Врублевского:

источник № 7

$$M_{5,4} \frac{HCO_3 98}{Na 84 [Mg 9 Ca 7]}, \quad t = 10^\circ;$$

источник № 64

$$M_{5,8} \frac{\text{Cl}58\text{HCO}_342}{\text{Na}74[\text{Ca}18\text{Mg}8]}, \quad t = 11^\circ;$$

источник № 85

$$M_{7,8} \frac{\text{HCO}_358\text{Cl}42}{\text{Na}86[\text{Ca}9\text{Mg}5]}, \quad t = 9^\circ;$$

источник № 101

$$M_{19} \frac{\text{Cl}64\text{HCO}_336}{\text{Na}81[\text{Mg}13\text{Ca}5]}, \quad t = 10^\circ;$$

источник № 109

$$M_{14} \frac{\text{HCO}_382[\text{Cl}18]}{\text{Na}85[\text{Mg}9\text{Ca}5]}, \quad t = 10^\circ;$$

источник № 142

$$\text{CO}_2 1,4 \quad M_{7,2} \frac{\text{Cl}52\text{HCO}_348}{\text{Na}85}, \quad t = 14^\circ;$$

источник № 278

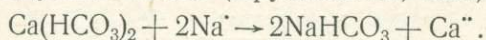
$$M_{22} \frac{\text{Cl}62\text{HCO}_335}{\text{Na}81[\text{Mg}17\text{Ca}8]}.$$

Последний источник расположен на северном склоне Кавказского хребта, где также преобладают воды содового типа. Хотя содержание CO_2 в формулах не указано, но все источники, по видимому, являются углекислыми.

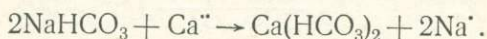
К категории гидрокарбонатных натриевых вод относятся источники № 7 и 109. В последнем на долю NaHCO_3 приходится около 11 г/л. Остальные источники по преобладающим ионам следует назвать хлоридно-гидрокарбонатными или гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми. Содовый тип сильноминерализованного источника № 278 выражен слабо.

Минеральные гидрокарбонатные натриевые (содовые) и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (соляно-щелочные) воды Центрального Кавказа связаны с мощными песчано-сланцевыми накоплениями нижнеюрского, а местами и среднеюрского возраста (толща аспидных сланцев и песчаников), слагающими крылья синклиория и лежащими в основании карбонатной толщи. Процесс формирования этих вод, по мнению Врублевского, протекает по следующей общей схеме: верхние маломинерализованные гидрокарбонатные кальциевые воды при постепенном просачивании вниз к срединным частям структур вступают во взаимодействие с глинистыми сланцами, заимствуют натрий в результате катионного обмена, становятся более минерализованными, а по составу гидрокарбонатными натриевыми. При

дальнейшей циркуляции эти воды, оказавшись в наименее прорыхленных породах, вытесняют морской солевой комплекс и обогащаются хлоридами натрия, преобразуясь в хлоридно-гидрокарбонатные натриевые. Реакции катионного обмена изображаются автором по следующей схеме (Врублевский, 1962, стр. 138):



Трудно допустить, чтобы данный обратимый процесс был постоянно направлен в одну сторону, как его рисует Врублевский. Это возможно при такой ситуации, когда параллельно с расходом обменного натрия идет восстановление его запасов в поглощенном комплексе пород. Однако регенерация обменных катионов в породах совершается настолько медленно, что не может компенсировать их переход из поглощенного комплекса в водные растворы, за исключением тех случаев, когда эта регенерация осуществляется при помощи тех же реакций адсорбционного обмена, но направленных в противоположную сторону, в частности



А это вызовет исчезновение соды из подземных вод и изменение их химического типа.

С другой стороны, как уже отмечалось, высокое содержание в водах NaHCO_3 (выше 3—4 г/л) не может быть объяснено с позиции реакции Гедройца без привлечения других факторов, способствующих концентрированию соды в природных водах, например испарения.

Обобщая высказывания о генезисе углекислых содовых вод, мы обнаруживаем поразительное единство взглядов. Большинство цитированных авторов причину появления как слабых, так и крепких содовых вод видят в реакциях катионного обмена по схеме Гедройца. Роль углекислоты при этом сводится к интенсивному растворению карбонатных пород. Поступающие в воду катионы щелочно-земельных металлов обмениваются затем на натрий в поглощенном комплексе пород, что и приводит к появлению в растворе соды. Таким образом, учение Гедройца о почвенно-поглощенном комплексе механически переносится на горные породы, в том числе на кристаллические и песчаные. Конечно, в рыхлых глинистых породах вполне допустимо образование указанным путем умеренно минерализованных вод содового типа, хотя катионный обмен, как это уже подчеркивалось, не может быть направлен длительно в одну сторону.

Объяснение же генезиса вод типа «боржоми» с позиции реакции Гедройца не выдерживает критики. Этому противоречит высокая минерализация содовых вод, а также малая емкость пород, в которых формируются подобные растворы. Ссылка на присутствие в водоносных породах какого-то «содового ком-

плекса» не только не объясняет генезиса вод, а наоборот, запутывает и осложняет решение вопроса; перед нами встает более сложная проблема происхождения самого содового комплекса. Нельзя также интерпретировать возникновение содовых вод процессами выщелачивания водовмещающих горных пород, поскольку в них нет содосодержащих или каких-либо других минералов, при выщелачивании которых в воде могла бы появиться сода. Тем не менее правомерно в данном случае привлекать этот процесс в понимании его Стариком, т. е. говорить о выщелачивании из пород натрия, а не соды.

Анализ геологической обстановки формирования некоторых типичных случаев образования «крепких» гидрокарбонатных натриевых вод позволяет наметить два возможных пути их происхождения. Во-первых, такие содовые воды способны зарождаться в обстановке невысоких положительных температур при обязательном участии большого количества углекислоты — источника HCO_3' , длительного взаимодействия воды с породами и при соответствующем минеральном составе водоносных пород, например типа щелочных гранитов. Во-вторых, характеризующиеся воды могут также образовываться при высокой температуре и значительном количестве CO_2 в застойных условиях или при слабом водообмене. Минеральный состав пород в этом случае не имеет решающего значения: в высокотемпературной обстановке исключается возможность накопления в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Следует отметить, что углекислая гидрокарбонатная натриевая вода, вскрываемая скважинами, или вытекающая на поверхность в виде источников, редко бывает горячей. Тем не менее в стадии своего формирования она могла быть высокотемпературной. При охлаждении содовые воды не меняют существенно своего состава и, даже проникнув в толщу известняков, сохраняют свой первоначальный химический тип.

В чем же заключается механизм образования больших количеств соды в подземных водах, контактирующих с химически инертными породами? Накопление соды в данных условиях правильнее всего рассматривать как результат глубокого и длительного взаимодействия вод с породами, при котором преобразуется как состав воды, так и сама горная порода. Процесс аналогичен образованию вод содового типа в современной коре выветривания изверженных пород, но он усиливается присутствием больших количеств CO_2 и действием фактора времени. Формирование крепких гидрокарбонатных натриевых вод происходит в соответствующих геологических структурах — зонах тектонических разломов, прикрытых сверху чехлом слабопроницаемых пород. В тектонических разломах горные породы разрушены и кристаллические решетки минералов имеют «рыхлую структуру», что способствует протеканию обменных реакций, в которых главная роль принадлежит ионам водорода. Источником

этих ионов может являться диссоциация угольной кислоты. Наличие сверху полупроницаемого чехла обеспечивает застойность вод и более полное течение реакций, заключающихся в обмене ионов водорода раствора на ионы натрия в породе. Одновременно происходит частичное растворение силикатов. Чем длительнее взаимодействует вода с породой, чем больше при этом продуцируется водородных ионов в растворе, тем в конечном счете больше накапливается соды в воде.

Итак, мы приходим к выводу, что содовые воды в изверженных и метаморфических породах — это продукт процессов углекислотного выветривания и минералообразования. Последнее, как известно, совершается очень медленно. В геологическом масштабе времени минералообразование надлежит считать быстротекущим явлением. Тем не менее наблюдаемые высокие концентрации соды в водах могут сформироваться в течение столетий или даже тысячелетий.

Аналогичный генезис, по-видимому, имеют углекислые хлоридно-гидрокарбонатные или гидрокарбонатно-хлоридные натриевые воды, чаще обладающие более высокой минерализацией. Пишущий эти строки ранее полагал, что воды указанного состава возникают при смешении хлоридных натриевых и гидрокарбонатных натриевых вод (Посохов, 1964). Однако в подземных условиях смешение вод разного состава весьма затруднено. Поэтому происхождение подобных вод правильнее объяснять реакциями глубокого взаимодействия подземных вод с породами, причем ведущая роль в этих реакциях принадлежит не хлоридам натрия, а углекислоте или, точнее, ионам водорода, получающимся при диссоциации углекислоты. Наблюдаемые различия в анионном составе углекислых вод содового типа можно интерпретировать следующим образом. Если с горными породами взаимодействуют углекислые слабоминерализованные воды, то образуются почти чистые гидрокарбонатные натриевые растворы. Если же углекислые воды уже содержат в своем растворе хлориды или сульфаты натрия, то в результате их взаимодействия с породами формируются соответственно хлоридно-гидрокарбонатные или сульфатно-гидрокарбонатные натриевые воды. Предложенная генетическая схема реализуется только в определенной геологической обстановке и поэтому ей нельзя придавать универсального значения. Для проверки этой схемы необходима постановка экспериментальных исследований.

Воды содового типа образуются также в результате десульфатизации. В газовом составе вод такого генезиса наряду с углекислотой присутствуют метан, сероводород и т. д. Об этих водах более подробно сказано в следующей главе.

Глава VIII

СОДОВЫЕ ВОДЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

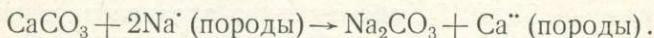
Содовый тип характерен для подземных вод некоторых нефтяных месторождений. Основоположник нефтяной гидрогеологии В. А. Сулин (1935, 1948), обстоятельно проанализировав гидрогеологические условия ряда нефтяных месторождений, пришел к заключению, что нефтяные воды принадлежат к весьма ограниченному числу химических типов, общих для всех месторождений и мало зависящих в большинстве случаев как от «первичного химического состава вод седиментации», так и от литологических особенностей месторождений. Получается, что само месторождение как бы создает своеобразные условия, нивелирующие первичное разнообразие состава вод его горизонтов. К нивелирующим процессам автор относит концентрирование и десульфатизацию вод.

Сулин выделяет два главных химических типа нефтяных вод: хлор-кальциевый ($rCl' > rNa' + rMg''$) и гидрокарбонатно-натриевый ($rHCO_3' > rMg'' + rCa''$), или щелочной. Среди щелочных различается подгруппа вод хлоридно-щелочных, лишенных сульфатов или имеющих их в незначительном количестве, и сульфатно-хлоридно-щелочных, в составе которых значительную роль играют сульфаты щелочных металлов. Наиболее распространена первая подгруппа. Изложим представления Сулина о генезисе интересующих нас вод.

Концентрирование вод в результате подземного испарения приводит к удалению из состава труднорастворимых карбонатов магния и в особенности кальция, а затем сульфатов кальция. Воды нефтяных месторождений бедны сульфатами кальция или вовсе их не содержат. Процессы десульфатизации, сопровождающиеся катионным обменом между водами и породами, приводят к дальнейшей унификации состава вод различных месторождений. Таким образом, процессы концентрирования, десульфатирования и катионного обмена переводят соленые воды земной

поверхности в хлор-кальциевые воды нефтяных месторождений, а пресные сульфатные натриевые воды — в воды хлоридно-щелочные.

В предложенных генетических построениях главное возражение вызывает исходная предпосылка автора о существовании подземного испарения. Большинство исследователей подземное испарение считает маловероятным или придает ему узко локальное значение. Однако Сулин считает возможным образование хлоридно-щелочных вод из соленых вод, если последние сильно обогащены сульфатами натрия. При десульфатизации подобных вод появляются гидрокарбонаты натрия. И, кроме того, как пишет Сулин (1935, стр. 347), «введение в состав вод больших количеств углекислоты поведет за собой усиленное растворение углекислого кальция, обогащение вод ионами кальция и вытеснение этими последними иона натрия из нормального состава поглощенных оснований морских илов. В результате процесса вошедшие в состав вод ионы натрия будут образовывать с ионами CO_3 его карбонаты»



Таким образом, идея о возможности образования углекислых щелочных вод путем интенсивного растворения карбонатов кальция в присутствии CO_2 и последующего обмена Ca^{++} воды на Na^+ породы впервые была высказана Сулиным. Как мы могли убедиться из предыдущей главы, эта идея без должного критического отношения к ней использована некоторыми авторами для объяснения генезиса минеральных вод типа «боржоми».

Промышленные скопления нефти приурочены к закрытым геологическим структурам, недра которых изолированы от дневной поверхности. Воды нефтяных месторождений в зоне затрудненного водообмена и даже в нижних участках зоны свободного водообмена испытывают процессы десульфатизации, причем сульфатно-натриевый тип вод переходит в гидрокарбонатно-натриевый (терминология Сулина). По мере углубления в недра, по мнению цитируемого автора, условия для сохранения этого типа ухудшаются, появляется хлор-магниевый тип как промежуточная ступень преобразования вод в конечный глубинный хлор-кальциевый тип.

Приведем формулы химического состава вод содового типа некоторых нефтяных месторождений по данным Сулина (1948):

Балаханы (Азербайджан), пятый горизонт

$$M_{2,8} \frac{\text{Cl}89[\text{CO}_311]}{\text{Na}96[\text{Mg}2\text{Ca}2]},$$

Там же, девятый горизонт

$$M_{5,5} \frac{\text{CO}_354\text{Cl}46}{\text{Na}97[\text{Mg}2\text{Ca}1]},$$

Каякент (Дагестан), чокракские слои

$$M_{1,9} \frac{\text{CO}_3 91 [\text{Cl} 9]}{\text{Na} 100},$$

Оха (Сахалин), седьмой горизонт

$$M_{0,8} \frac{\text{CO}_3 57 \text{Cl} 43}{\text{Na} 97 [\text{Ca} 2 \text{Mg} 1]}.$$

Как явствует из формул, по преобладающим ионам нефтяные воды являются хлоридными натриевыми, хлоридно-карбонатными натриевыми и почти чистыми карбонатными натриевыми. Содовый тип выражен то более, то менее четко.

По данным Г. М. Сухарева и М. В. Мирошникова (1963), в продуктивной толще нефтяных месторождений Апшеронской нефте-газоносной области гидрокарбонатно-натриевый (содовый) тип распространен так же широко, как хлор-кальциевый. Минерализации вод гидрокарбонатно-натриевого типа Апшерона колеблется от 400 до 2000 мг-экв/л; по преобладающим ионам эти воды являются хлоридными натриевыми. Аналогичные воды гидрокарбонатно-натриевого типа встречаются в третичных отложениях нефтяных районов Грузии, юрских отложениях Терско-Дагестанской нефтегазоносной области и в других нефтяных районах Кавказа.

Для выяснения генезиса нефтяных вод Сухарев и Мирошников исследовали состав поровых (горных) растворов, искусственно отжатых из глин и известняков. Приведем состав некоторых поровых растворов и гравитационных вод содового типа по Терско-Дагестанской нефтегазоносной области:

Апшерон; горный раствор, Бабаюрт, скважина 82, глубина 922—928 м

$$M_{1,6} \frac{\text{CO}_3 41 \text{Cl} 33 \text{SO}_4 26}{\text{Na} 73 [\text{Ca} 19 \text{Mg} 8]};$$

Апшерон; вода из зоны интенсивного водообмена, хут. Калинина, скважина 1

$$M_{0,5} \frac{\text{CO}_3 84 [\text{Cl} 16]}{\text{Na} 94 [\text{Mg} 4 \text{Ca} 2]};$$

Акчагыл; горный раствор, Старогрозненская пл., скважина 8, глубина 370—380 м

$$M_{2,2} \frac{\text{CO}_3 43 \text{SO}_4 30 \text{Cl} 27}{\text{Na} 70 \text{Ca} 25 [\text{Mg} 5]};$$

Акчагыл; воды из зоны интенсивного водообмена, Октябрьская пл., скважина 8 (Гойтенкорт),

$$M_{0,3} \frac{\text{CO}_3 71 [\text{SO}_4 19 \text{Cl} 10]}{\text{Na} 39 \text{Mg} 34 \text{Ca} 27};$$

Понт; горный раствор, Старогрозненская пл., скважина 7, глубина 996—1008 м

$$M_{13,5} \frac{Cl60SO_433[CO_37]}{Na82[Ca11Mg7]};$$

Понт; воды из зоны интенсивного водообмена, Октябрьская пл., скважина 6 (Гойтенкорт)

$$M_{0,3} \frac{CO_368[SO_422Cl10]}{Na61Ca30[Mg9]};$$

Мэотис; горный раствор, Старогрозненская пл., скважина 5, глубина 1160—1168 м

$$M_{13,0} \frac{Cl80[SO_412CO_38]}{Na98[Ca1Mg1]};$$

Мэотис; вода из зоны интенсивного водообмена, Октябрьская пл., скважина 1 (Гойтенкорт)

$$M_{0,4} \frac{CO_375[Cl15SO_410]}{Na82[Ca12Mg6]}.$$

В отложениях Апшерона и Акчагыла горные растворы и гравитационные воды, хотя и различаются по преобладающим ионам, но принадлежат к одному и тому же содовому типу. В отложениях Понта и Мэотиса горные растворы являются хлоридными натриевыми в одном случае второго, в другом слабо-выраженного первого типа. В то же время гравитационные воды являются карбонатными (по-видимому, гидрокарбонатными) натриевыми ярковыраженного содового типа. Сопоставление химического состава горных растворов и гравитационных вод указывает на отсутствие генетической связи между ними. Следует отметить, что охарактеризованные гравитационные воды залегают в зоне свободного водообмена. Это инфильтрационные воды атмосферного питания, и их содовый тип, скорее всего, обусловлен литологическими особенностями водоносных пород.

Согласно Сухареву и Мирошникову, в областях выходов мезозойских отложений на дневную поверхность распространены обычно пресные воды преимущественно гидрокарбонатно-натриевого, сульфатно-натриевого (классификация Сулина) типов. Другие типы вод встречаются реже.

Скорости движения инфильтрационных вод в этой зоне обычно велики, промываемость пород значительная. За этой зоной прослеживается зона вод гидрокарбонатно-натриевого типа, где скорости движения инфильтрационных вод резко снижаются. Последняя зона обычно узкая, но местами значительно расширяется и в виде языков глубоко вклинивается в зону, в которой распространены воды-рассолы с высокой минерализацией. За зоной, где развиты воды гидрокарбонатно-натриевого типа, на

огромной площади Кавказа в мезозойских отложениях залегают высокоминерализованные рассолы хлор-кальциевого типа. Как будет сказано в следующей главе, зона гидрокарбонатных натриевых (содовых) вод прослеживается и в других районах земного шара.

При объяснении генезиса химического состава нефтяных вод Сухарев и Мирошников целиком стоят на позициях Сулина.

Просмотр опубликованных работ по водам нефтяных месторождений других районов убеждает в том, что содовый тип значительно реже ассоциируется с нефтями, чем хлор-кальциевый. Содовые воды, по-видимому, характерны для месторождений, залегающих в определенных гидрогеологических условиях. В монографиях В. А. Кротовой (1956, 1964), посвященных Волго-Уральской нефтеносной области, фигурирует ряд таблиц с многочисленными результатами анализа, из которых явствует, что нефтяные воды названного обширного региона относятся к хлор-кальциевому типу. К такому же заключению можно прийти после знакомства с аналогичной работой А. С. Зингера (1966) по Нижнему Поволжью.

Согласно Л. Е. Михайлову (1962), в пределах Бухаро-Каршинского нефтегазоносного бассейна воды содового типа вскрыты скважинами в верхнеальбских и сеноманских отложениях IX пронизаемого горизонта Газлинского месторождения. В таблице химического состава этих вод, приводимой в книге автора, результаты анализа как таковые отсутствуют, а указаны пределы содержания основных компонентов. Пользуясь этими данными, можно привести обобщенную химическую формулу, из которой ясно видна принадлежность вод к содовому типу:

Газли, скважины 17, 19, 20, 26, 30, 32, 35, 36, 39, 201

$$M_{1.6-4.3} \frac{Cl_{22} - 72HCO_3 - 54SO_4 - 40}{Na_{57} - 99 [Ca - 4Mg - 3]}.$$

В водах установлено присутствие нафтеновых кислот от 0,1 до 1,0 мг/л, йода от 0,1 до 3,3 мг/л. Эти компоненты наряду с содовым типом воды могут служить поисковым признаком на месторождения нефти и газа. При приближении к газовым скоплениям в подземных водах повышается концентрация гидрокарбонатного иона. Михайлов высказывает предположение, что одним из источников обогащения подземных вод альбских и сеноманских отложений гидрокарбонатами является процесс восстановления сульфатов за счет окисления углеводородов.

Михайлов приводит такие данные. В приконтурной зоне IX и X продуктивных горизонтов Газлинского месторождения концентрация гидрокарбонатных ионов в подземных водах достигает 1170 мг/л, а на расстоянии 3000 м от внешнего контура газоносности снижается до 354 мг/л при почти одной и той же минерализации. Коэффициент сульфатности $\left(\frac{rSO_4}{rCl}\right)$ в приконтурной

зоне изменяется от 0,006 до 0,09, а при удалении от внешнего контура газоносности повышается до 0,98. Таким образом, в условиях Бухаро-Каршинского артезианского бассейна сравнительно четко прослеживается влияние газовых залежей на состав окружающих их подземных вод. В заключение обратим внимание на низкую минерализацию вод содового типа, формирующихся под воздействием газового месторождения (1,6—4,3 г/л).

В монографии Л. С. Балашова (1960), касающейся одного из обширных нефтеносных районов Средней Азии, уделено исключительное внимание химии подземных вод. В многочисленных таблицах химического состава вод, помещенных в этой монографии, представители содовых типов полностью отсутствуют.

Е. А. Равикович (1957) указывает два возможных пути формирования содовых вод в условиях Ферганской депрессии: процессы десульфатизации при длительном контакте вод с углеводородами (нефтью и газами) и взаимодействие вод с водовмещающими породами, содержащими калиево-натриевые полевые шпаты. По мнению автора, для образования гидрокарбонатов натрия по первому способу требуется наличие сульфатов натрия. Содовые воды в Ферганской депрессии встречаются только в структурах ограниченной гидрогеологической раскрытости. Они образуются вследствие проникновения верхних вод, содержащих сульфаты натрия, в зону застойного режима. Возникающие путем десульфатизации воды распознаются по ряду следующих признаков: относительно невысокая минерализация — от 3 до 10 г/л, рН их выше 7,0, содержание HCO_3' и CO_3'' , присутствие либо сероводорода в воде, либо восстановленных форм железа в водоносных породах, низкое содержание ионов SO_4'' .

В статье Равиковича помещена таблица содовых вод (в отложениях палеогена), образовавшихся, по его утверждению, вследствие процессов десульфатизации. Приведем формулы некоторых из этих вод:

Аксарай

$$\text{H}_2\text{S } 0,2 \text{ } M_{4,7} \frac{\text{Cl}69[\text{HCO}_322\text{CO}_36\text{SO}_43]}{\text{Na}96[\text{Mg}2\text{Ca}2]},$$

Чонгара

$$M_{8,2} \frac{\text{Cl}47\text{HCO}_331[\text{CO}_321\text{SO}_41]}{\text{Na}88[\text{Mg}7\text{Ca}5]},$$

Яркутан

$$\text{H}_2\text{S } 0,002 \text{ } M_{4,4} \frac{\text{Cl}62\text{HCO}_338}{\text{Na}91[\text{Mg}5\text{Ca}4]}.$$

В формулах фигурируют солоноватые хлоридные натриевые воды содового типа. Подобные воды могли сформироваться при

десульфатизации соленоватых сульфатно-хлоридных или хлоридно-сульфатных натриевых вод второго типа.

Н. М. Кругликов (1964) в монографии, посвященной гидрогеологии Западно-Сибирского артезианского бассейна, уделил особое внимание условиям формирования вод гидрокарбонатно-натриевого типа (классификация Сулина). Этот тип распространен в наиболее погруженной (глубина 1700 м и более) внутренней зоне бассейна, которая на протяжении всех этапов геологического развития была в гидрогеологическом отношении закрыта от доступа верхних вод. По своему химическому облику названные воды относятся к нефтяному типу. Они характеризуются высоким содержанием таких микрокомпонентов, как йод, бром, аммоний. Залегают эти воды в юрско-валанжинском водоносном комплексе.

Ниже приведены некоторые формулы вод с наиболее высоким содержанием соды из таблицы в книге Кругликова:

Проточинская скважина 205, интервал опробования 1920—1925 м

$$J15Br46 \quad M_{10} \frac{Cl77[NaCO_3]23}{Na96[Ca3Mg1]},$$

Нарыкарская скважина 120, интервал опробования 2037—2041 м

$$J10Br35 \quad M_{11} \frac{Cl80[NaCO_3]20}{Na99[Ca0,5Mg0,5]},$$

Шеркалинская скважина 132, интервал опробования 2238—2241 м

$$J17Br57 \quad M_{12} \frac{Cl65NaCO_335}{Na97[Ca2Mg1]}.$$

Как и в предыдущих примерах, мы здесь замечаем явное превалирование в солевом составе хлоридов натрия. Такое обилие этого компонента может служить косвенным признаком морского происхождения вод.

Необходимо подчеркнуть, что содовые воды присутствуют также в водоносных горизонтах, залегающих значительно ближе к поверхности земли (порядка 700—1000 м). Эти воды имеют минерализацию, меньшую (2—3 г/л), и не содержат высоких концентраций йода и брома. Однако по химическому типу они вполне аналогичны глубинным содовым водам, что видно из следующих данных:

Азовы-Мужи, скважина 2, интервал опробования 914—920 м

$$M_{1,9} \frac{Cl62NaCO_327[CO_3]10}{Na100},$$

Пословская скважина 64, интервал опробования 1023—1030 м

$$\text{Br}5,9 \quad M_{3,2} \frac{\text{Cl}78[\text{HCO}_322]}{\text{Na}98[\text{Ca}1\text{Mg}1]}.$$

Н. М. Кругликов разбирает проблему генезиса вод содового типа только внутренней зоны, имеющих сложную историю развития. Эти воды, по мнению автора, нельзя связывать с процессами инфильтрации в прошлом и тем более в настоящем. Для данных вод весьма показательным является пространственная приуроченность (по площади и разрезу) к зоне широкого залегания пород с повышенным содержанием органического вещества. Кругликов предполагает, что формирование вод подобного состава тесно связано с процессами преобразования органического вещества. В то же время он стоит на позиции морского происхождения этих вод. Уже в иловую стадию метаморфизации морских вод за счет биохимического разложения сульфатов накопилась значительная часть гидрокарбонатных ионов. Но поскольку при десульфатизации морской воды соответственного накопления ионов натрия не должно быть, автор допускает возможность течения реакции катионного обмена, в результате которого появляется сода. Однако Кругликов более склонен думать, что накопление натрия происходит уже после отжатия воды из глин в ближайший песчаный коллектор, в который вместе с водой попадает и углекислота — продукт процессов преобразования органического вещества. В песчаных же коллекторах углекислота будет способствовать извлечению ионов натрия из полевых шпатов.

Цитируемый автор произвел показательный расчет. Если допустить, что в породе содержится только 1% альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), в котором на натрий приходится 8,8%, то при пористости породы 20% и объемном весе 2,0 г/см³ каждый литр воды может получить около 8 г натрия. Полученная ориентировочная цифра доказывает, что в природных условиях ресурсы натрия, необходимого для формирования щелочных вод, в большинстве случаев должны быть достаточными.

Кругликов указывает еще на один более мощный источник углекислоты — метаморфизацию органического вещества в условиях повышенных температур и давлений. Таким образом, в данных условиях воды гидрокарбонатно-натриевого (содового) типа рассматриваются «как необходимый продукт метаморфизации органического вещества и, возможно, нефтегазообразования, поскольку образование нефти и газа также должно сопровождаться генерацией углекислого газа» (1964, стр. 143).

Предложенная трактовка генезиса содовых нефтяных вод, отводящая главную роль не катионному обмену по схеме Гедройца, а взаимодействию в глубинных условиях вод, содержащих CO_2 , с натриевыми силикатами представляется более вероятной.

Для ее обоснования необходимо располагать данными о минералогическом составе водоносных песков, а также данными экспериментов по взаимодействию хлоридных натриевых вод с этими песками.

Согласно В. В. Иванову (1960), в водах нефтяных месторождений Сахалина прослеживается определенная закономерность соотношений Cl' и HCO_3' : с увеличением глубины возрастает абсолютное и относительное содержание хлоридов (а также общая минерализация вод), воды из гидрокарбонатных становятся хлоридными. Общее содержание гидрокарбонатов во всех нефтяных водах Сахалина весьма значительное и в большинстве случаев изменяется от 2,5 до 6,0 г/л. Нефтяные воды здесь являются термальными. Сопоставим состав Охинских вод двух горизонтов, залегающих на разных глубинах (В. В. Иванов):

скважина 80 (пласт III)

$$M_{4,5} \frac{\text{HCO}_3 85 [\text{Cl} 14]}{\text{Na} 96},$$

скважина 594 (пласт XIV)

$$M_{20} \frac{\text{Cl} 79 [\text{HCO}_3 21]}{\text{Na} 98}.$$

Из приведенных формул явственно выступает указанная закономерность изменения состава и минерализации вод с глубиной.

По мнению Иванова, глубоко залегающие нефтяные воды Сахалина представляют собой «сильно измененные реликты древних морских седиментационных вод, которые в более верхних горизонтах смешиваются с инфильтрационными водами атмосферного происхождения, изменяясь при этом» (стр. 248—249).

Основным процессом изменения первоначального состава морских вод является десульфатизация. Однако, как считает Иванов, весьма значительное содержание гидрокарбонатов в нефтяных водах Сахалина (до 4—6 г/л) не может быть объяснено одним окислением углеводов сульфатами морской воды. В морской воде нормальной солености содержание сульфатов составляет 2,7 г/л (56 мг-экв/л). В результате их полного восстановления в водах может накопиться максимум 3,5 г/л HCO_3' (56 мг-экв/л).

Поскольку значительное содержание гидрокарбонатов в водах нефтяных месторождений Сахалина десульфатизацией объяснить невозможно, Иванов считает, что окислять углеводороды могут окислы железа, содержание которых в

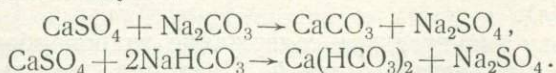
песчано-глинистых отложениях здесь весьма большое. Это предположение подтверждается полным отсутствием в глубокозалегающих сахалинских водах H_2S , который, как полагает автор, связывается в породах нацело с железом. Однако в результате указанных процессов морская вода, характеризующаяся соотношением $rCl' > rNa'$, никак не сможет метаморфизоваться в гидрокарбонатно-хлоридную натриевую. Чтобы такая метаморфизация имела место, необходимо соблюдение следующего условия: соответственно накоплению в воде ионов HCO_3' должны накапливаться ионы Na^+ .

Остановим свое внимание на необычном уникальном составе источника «Agua de New» в Калифорнии. Источник выходит в каньоне, прорезающем вулканические породы; вода, по-видимому, поднимается из сильно измененных серпентинитов по зонам дробления. Состав воды следующий (Г. В. Плотников с соавторами, 1968):

$$H_2SiO_3 \text{ 5 г/л } M_{31} \frac{Cl_{42}CO_{338}[OH_{17}]}{Na_{97}[NH_4K]_1}, \text{ pH} = 11,6.$$

Как видим, тип воды источника содовый. В нем содержится 1000 мг/л сероводорода, который, очевидно, находится в диссоциированном состоянии. Поражает чрезвычайно большое содержание кремнекислоты и очень высокое значение pH. Источник холодный. Высказано предположение, что эти воды образовались из метаморфизованных вод древних морских отложений в результате процессов сульфатредукции, ионного обмена и разбавления (Feth and oth, 1961).

Некоторые авторы (Ковда, Славин, 1951; Егоров, 1961) появление соды на отдельных участках почвенного покрова связывают с медленным движением к поверхности содовых растворов из недр, в том числе растворов, парагенетически связанных с месторождениями нефти. На этом основан предложенный В. А. Ковдой и П. С. Славиным (1951) почвенно-геохимический метод поисков нефти. Нефтяная залежь рассматривается как своеобразный фактор, влияющий на почвообразование, а возникающие под влиянием этого фактора специфические особенности почв могут быть использованы как нефтепоисковые признаки — «почвенно-геохимические показатели нефтеносности недр». Кроме аномального обогащения почв содой или хлоридами кальция — характерными компонентами нефтяных вод, иногда отмечается исчезновение гипса из почвы (породы) благодаря реакциям следующего типа:

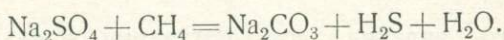


Подведем итоги краткого обзора нефтяных вод содового типа. По преобладающим ионам эти воды являются преимущественно

хлоридными натриевыми, что, по-видимому, указывает на их морской генезис. Процессы содообразования в нефтяных водах в первую очередь обусловлены биохимической сульфатредукцией, и поэтому сформировавшийся таким путем содовый тип парагенетически ассоциируется с газами биохимического происхождения: CO_2 , CH_4 , H_2S и др. В этом заключается основной диагностический признак, позволяющий отличать данный тип от содовых вод другого генезиса.

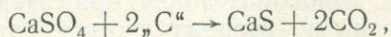
Несмотря на большое количество экспериментальных работ по изучению сульфатредукции, до сих пор существуют серьезные разногласия в объяснении сущности этого процесса. Многие из геологов допускали возможность химических процессов восстановления сульфатов пластовых вод путем их непосредственного взаимодействия с органическим веществом нефти. Вопрос этот был решен М. В. Ивановым (1964) в пользу биологического восстановления сульфатов. Ставились опыты с применением меченых по сере сульфатов натрия. Эксперименты же с внесением антисептика показали, что абиогенное химическое восстановление сульфатов в пластовой воде не происходит.

Такого же рода противоречия возникают в отношении возможности химического восстановления сульфатов метаном, о чем говорилось в предыдущей главе. Схематически процесс изображается так:



Эта реакция эндотермическая и, как показывает ее экспериментальная проверка, может реализоваться при очень высоких температурах, которые редко наблюдаются в подземных водоносных горизонтах. При температурах ниже 100° может идти только биогенное восстановление сульфатов, для которого требуется присутствие самих сульфатвосстанавливающих бактерий, наличие органического вещества (или молекулярного водорода и углекислоты) и сульфатов. Необходимы также и некоторые дополнительные условия, способствующие процессу сульфатредукции (определенный окислительно-восстановительный потенциал, соответствующий значению pH). По-видимому, роль органического вещества может исполнять метан, и поэтому в присутствии этого газа бактерии способны восстанавливать сульфаты.

На контакте нефти с водой начинается биогенный распад нефти, и если пластовая вода богата сульфатами, то одновременно происходит их восстановление до сероводорода. При восстановлении CaSO_4 реакция идет согласно следующему схематическому уравнению:



где «С» — условно обозначенное органическое вещество нефти. При этом СаS, реагируя с угольной кислотой, может выпадать в виде вторичного кальцита (CaCO_3) и запечатывать образовавшуюся нефтяную залежь (Кузнецов, 1967). Направление реакции в сторону осаждения или растворения карбоната кальция может быть определено на основании уравнения Кольтгофа (цитирую по Кузнецову), которое имеет следующий вид:

$$\frac{[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HCO}_3']^2 \cdot a^3}{[\text{CO}_2]} = K_{\text{конст}} = 1,13 \cdot 10^{-4},$$

где концентрации $[\text{Ca}^{++}]$ и $[\text{HCO}_3']$ выражены в г-экв., $[\text{CO}_2]$ — в г-моль, a — степень диссоциации молекул.

Если для исследуемых вод константа ($K_{\text{эксп}}$) меньше константы Кольтгофа ($K_{\text{конст}}$), то раствор содержит агрессивную углекислоту и при соприкосновении с кальцитом будет его растворять. Если же $K_{\text{эксп}}$ выше величины $K_{\text{конст}} = 1,13 \cdot 10^{-4}$, то данный раствор пересыщен карбонатом кальция и склонен к осаждению вторичного кальцита. В данном случае поступление в раствор углекислоты в результате биогенных процессов разложения нефти только ускоряет реакцию осаждения вторичного кальцита. Этот процесс может протекать особенно энергично, если пластовые воды богаты сульфатами кальция и хлоридами кальция.

Стало быть, явления десульфатизации в водах не всегда способны увенчаться образованием соды. В частности, при десульфатизации морской воды, содержащей сульфаты кальция и магния, появление соды, очевидно, исключено. Чтобы обессульфатенная морская вода превратилась в гидрокарбонатно-хлоридную натриевую, требуется еще одна стадия метаморфизации. Последняя может осуществляться путем катионного обмена (по Сулину) или взаимодействием с натрийсодержащими силикатами (по Кругликову). Обе эти стадии возможны при условии изменения геологической обстановки пребывания морской воды, т. е. если вода проникает в другой водоносный горизонт с иной литологией водовмещающих пород.

В ходе десульфатизации морская вода теряет часть ионов щелочных земель, переходящих в ассоциации с CO_3^{--} в твердую фазу, и только оставшаяся в растворе часть этих катионов способна обмениваться на Na^+ . Следовательно, метаморфизованная таким способом морская вода остается существенно хлоридной натривой (по преобладающим ионам), обогащаясь при этом в незначительной степени содой. Роль гидрокарбонатов натрия возрастет, если метаморфизации подвергается опресненная морская вода.

Эффективность содообразования при взаимодействии морской воды с породой по второму способу определяется содер-

жанием CO_2 в растворе и Na^+ в силикатах и, вероятно, продолжительностью этого процесса. Здесь тоже имеются свои обстоятельства, лимитирующие накопление соды. Однако по этому варианту вполне допустимо формирование гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод с минерализацией порядка 10—20 г/л. Образование же чистых содовых вод путем биохимической сульфатредукции, очевидно, возможно, если исходная вода является сульфатной натриевой.

Глава IX

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ВОД СОДОВОГО ТИПА

С генетической точки зрения представляет особый интерес то специфическое положение, которое обычно занимают содовые воды в вертикальном гидрохимическом разрезе верхней части земной коры. Правда, материалов в нашем распоряжении недостаточно, чтобы делать какие-то определенные выводы, тем не менее, сопоставляя приведенные ниже сведения, предварительно можно все же наметить некоторую закономерность в образовании интересующей нас гидрохимической зоны. Обратимся к фактическим данным.

М. И. Врублевский (1962) в пределах Центрального Кавказа установил следующее чередование (сверху вниз) гидрохимических зон в соответствии с изменением гидродинамического режима:

- 1) воды гидрокарбонатные кальциевые верхней гидродинамической зоны,
- 2) воды гидрокарбонатные натриевые верхней части нижней гидродинамической зоны,
- 3) воды гидрокарбонатно-хлоридные натриевые слабопроточных структур,
- 4) воды хлоридные натриевые частично закрытых структур.

Минерализация вод нарастает по мере перехода от верхних зон к нижним (табл. 5).

В более поздней работе Врублевский (1966) приводит данные о мощности гидрохимических зон в Абхазско-Краснополянском бассейне (Западный Кавказ). Верхняя зона гидрокарбонатных кальциевых вод имеет небольшую мощность, до 90 м. Расположенная ниже зона гидрокарбонатных натриевых (содовых) вод достигает 175 м, а зона гидрокарбонатно-хлоридных натриевых (соляно-щелочных) — более 150 м.

**Изменение химического состава воды с глубиной
Скважина 2, Абхазско-Краснополянский бассейн
(данные М. И. Врублевского, 1966)**

Глубина, м	Химическая формула	Глубина, м	Химическая формула
17	$M_{0,24} \frac{\text{HCO}_3 82 [\text{SO}_4 12]}{\text{Ca} 82 [\text{Mg} 9]}$	124	$M_{6,1} \frac{\text{HCO}_3 93 [\text{Cl} 7]}{\text{Na} 95}$
94	$M_{0,47} \frac{\text{HCO}_3 70 [\text{Cl} 20 \text{SO}_4 10]}{\text{Na} 45 \text{Ca} 32 [\text{Mg} 22]}$	279	$M_{12} \frac{\text{HCO}_3 68 \text{Cl} 26}{\text{Na} 99}$
117	$M_{8,6} \frac{\text{HCO}_3 92 [\text{Cl} 8]}{\text{Na} 97}$	440	$M_{16} \frac{\text{Cl} 57 \text{HCO}_3 43}{\text{Na} 99}$

Подобную смену гидрохимических зон принято интерпретировать следующим образом. Гидрокарбонатные кальциевые воды, двигаясь из области питания к области разгрузки, по пути следования постепенно обогащаются солями и под воздействием различных процессов метаморфизуются. Поэтому все гидрохимические зоны, за исключением самой верхней, рассматриваются как отдельные стадии метаморфизации первичных гидрокарбонатных кальциевых зон. В связи с этим необходимо уточнить понятие «метаморфизация», поскольку оно многими толкуется совершенно произвольно. Чаще всего под метаморфизацией понимают любые изменения химического состава вод. При таком подходе все природные воды оказываются метаморфизованными и поэтомупадает надобность в этом термине. Правда, Г. Ю. Валуко́нис (1967) внес странное предложение, считать состав морской воды за «метаморфический нуль» и использовать его как эталон для установления степени метаморфизации всех прочих вод земли.

Под метаморфизацией надлежит понимать не все преобразования в ионном составе природных вод, и именно те ее изменения, которые происходят под влиянием кристаллизации минералов (выпадение солей), катионного обмена и десульфатизации (Алекин, 1953). Следовательно, метаморфизация является частным случаем общего процесса формирования химического состава вод, включающего растворение горных пород, смешение вод разного состава и т. п. В настоящее время, по-видимому, назрела необходимость в расширении и уточнении этого понятия.

М. И. Врублевский считает, что зона гидрокарбонатных натриевых вод образовалась в результате метаморфизации гидрокарбонатных кальциевых вод лежащей выше гидрохимической зоны. Наши критические замечания такого объяснения приведены в главе VII. В рассматриваемой ситуации гидрокарбонат-

ные натриевые воды образовались, конечно, не путем прямого растворения вмещающих их горных пород, и тем не менее их нельзя относить к категории метаморфизованных (вторичных) вод. Гидрокарбонатные ионы в этих водах появились при диссоциации угольной кислоты, а ионы натрия путем своеобразного «выщелачивания» полевошпатовых минералов, входящих в состав горных пород. Таким образом, гидрокарбонатные воды впервые зародились в данной геологической обстановке и поэтому являются первичными. Безусловно, проникшие в данную геологическую обстановку воды не были дистиллированными. Они содержали какое-то количество ионов и были, скорее всего, гидрокарбонатными кальциевыми с минерализацией порядка 0,2—0,3 г/л (воды верхней зоны, табл. 5). Однако было бы неверно считать, что в результате метаморфизации подобных слабоминерализованных вод образовались гидрокарбонатные натриевые воды с минерализацией 6—8 г/л. Происхождение нижележащей зоны хлоридно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод обязано либо процессам смешения хлоридных натриевых и гидрокарбонатных натриевых вод, либо взаимодействию хлоридных натриевых углекислых вод с натрийсодержащими силикатными породами.

Более полно чередование гидрохимических зон прослежено в Терско-Кумском и Причерноморском артезианских бассейнах (глава V). В первом бассейне зафиксирован типичный гидрохимический разрез, наглядно иллюстрирующий закономерный переход одних химических типов вод в другие. Происхождение зоны содовых вод в Терско-Кумском бассейне С. А. Шагоянц (1959) объясняет десульфатизацией и катионным обменом. Поскольку выше содовых вод залегает зона сульфатных натриевых вод, в результате десульфатизации которых появляется сода, можно было бы не прибегать к катионному обмену. Однако в водоносных песках присутствует глауконит, и если в водах, кроме сульфатов натрия, имеются гидрокарбонаты кальция или магния, то вполне допустимо усиление содообразования, так как глауконит смягчает воду. Вертикальная гидрохимическая зональность в Терско-Кумском бассейне сформировалась на определенном этапе развития его геологической структуры, когда она из гидрогеологически закрытой сделалась частично раскрытой и начался процесс вытеснения погребенных вод.

В целом ряде других объектов можно констатировать аналогичное чередование зон, указывающее на общность протекающих гидрохимических процессов. По данным Н. В. Овчинникова (1960), среди подземных вод Азово-Кубанского прогиба выделяются зональные воды такого состава: пресные гидрокарбонатные кальциевые, солоноватые и соленые карбонатно-сульфатные натриевые (содовый тип) и хлоридные натриевые, рассолы хлоридные кальциево-натриевые.

Согласно А. Я. Стефаненко (1958), на территории Белоруссии по ряду скважин зафиксированы «гидрокарбонатно-щелочные» воды, залегающие над хлоридными натриевыми водами. Минерализация последних 15—20 г/л, при более высокой минерализации хлоридные натриевые воды содержат хлориды кальция и магния.

Иное положение занимает зона вод содового типа в Южном Прикаспии (Челекен, Небид-Даг, Апшерон). Здесь отчетливо намечаются две крупные гидрохимические зоны (Щербаков, 1968). Первая, верхняя зона «приурочена к сильно засоленным, преимущественно песчано-глинистым и глинистым породам верхов красноцветно-продуктивной толщи и акчагыльского, апшеронского и бакинского ярусов» (стр. 140). В ней залегают высокоминерализованные воды (от 40 до 310 г/л) хлоридного натриевого состава типа IIIб (хлор-кальциевый тип). рН этих вод от 5 до 6,4; газовый состав вод характеризуется наличием метана и азота. Температура вод 24—60°.

Вторая, нижняя, гидрохимическая зона «приурочена к менее засоленным глинисто-песчаным породам нижней части красноцветной продуктивной и палеогеновой толщи, и, по-видимому, к карбонатно-терригенным отложениям мезозоя» (стр. 140). В этой зоне залегают хлоридные натриевые воды первого типа с пониженной минерализацией: от 10 до 40 г/л. Газовый состав этих вод метаново-углекислый, рН=7,9÷8,5, температура 50—100° и выше.

Для иллюстрации приведем некоторые формулы состава вод нижней гидрохимической зоны из книги Щербакова (1968):

Челекен, площадь Большой Солончак, интервал опробования 3000 м

$$M_{22} \frac{^{99}\text{Cl}90[\text{HCO}_3]10}{\text{Na}99}, \quad t = 93^\circ;$$

Челекен, площадь Алигул, интервал опробования 2753 м

$$M_{21} \frac{\text{Cl}84[\text{HCO}_3]14}{\text{Na}99}, \quad t = 79^\circ;$$

Небит-Даг, скважина 115, интервал опробования 1846—1849 м

$$M_{11} \frac{\text{Cl}93[\text{HCO}_3]6}{\text{Na}96}, \quad t = 61^\circ;$$

Апшеронский полуостров, скважина 1334, интервал опробования 2406—2412 м

$$M_{14} \frac{\text{Cl}63\text{HCO}_3]32}{\text{Na}99}, \quad t = 69^\circ.$$

В подземных водах Челекена и Небит-Дага содовый тип выражен слабо.

Образование нижней гидрохимической зоны, согласно Щербакову, произошло «вследствие тесной связи пластовых вод с поверхностью и глубинными зонами земной коры, а также активного воздействия процессов термометаморфизма» (стр. 140). После отступления бакинского моря и по настоящее время в нижней части песчаных горизонтов красноцветно-продуктивной толщи Прикаспия на смену водам с более высокой минерализацией, ранее циркулировавшим здесь, пришли воды с меньшей минерализацией, но обогащенные гидрокарбонатами.

Формирование же вод содового типа цитированный автор объясняет «взаимодействием реагирующего вещественного состава органических и минеральных образований и вод под влиянием термометаморфических процессов в аспекте геологического времени» (стр. 157). В чем заключается влияние термометаморфизма — автор не объясняет. С нашей точки зрения, в геологической обстановке Челекена и Небит-Дага содовый тип сформировался на определенном этапе рассоления нижнего водоносного горизонта, именно после того, как были вытеснены хлоридные рассолы и создались благоприятные условия для реакции катионного обмена между кальцием поступающих сверху вод и натрием поглощенного комплекса морских отложений.

Приведем еще один пример артезианских бассейнов, в которых процесс рассоления начинается 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 (Chebotarev, 1955).

Как и в предыдущем случае, происхождение зоны содовых вод можно объяснить внедрением верхних пресных вод и последующими реакциями катионного обмена. Опреснение в первую очередь сказывается на более проницаемых слоях, от которых оно распространяется на менее проницаемые. Предложенную концепцию пока следует считать проблематической и не единственно возможной. Причины образования вертикальных гидрохимических зон, в частности содовой, разнообразны. Теоретически можно допустить следующий вариант формирования зоны содовых вод. Если коренное кристаллическое ложе артезианского бассейна разбито тектоническим разломом, то гидрокарбонатные натриевые гидротермы, поднимаясь из глубины, способны создать в самом нижнем горизонте зону содовых вод. Такая зона будет вытянута вдоль разлома и характеризуется аномально высокими пластовыми давлениями. Наиболее благоприятные условия для формирования подобной зоны должны

быть в краевых частях артезианских бассейнов, примыкающих к горным обрамлениям.

Е. В. Пиннекер (1958) в юрских отложениях Прииркутской впадины установил три гидрохимические зоны (сверху вниз):

- 1) зона гидрокарбонатных магниевых-кальциевых вод,
- 2) зона гидрокарбонатных натриевых (содовых) вод,
- 3) зона хлоридных натриевых вод.

В дальнейшем гидрогеологические условия Прииркутской впадины изучались Б. М. Шенькманом (1959). Согласно ему, первая гидрохимическая зона совпадает с гидродинамической зоной свободного водообмена, третья — с зоной затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Зона же содовых вод, занимая промежуточное положение, более тяготеет к зоне свободного водообмена. Однако наличие в содовых водах метана и сероводорода говорит как будто в пользу застойного режима. Для гидрохимического профиля впадины характерно отсутствие сульфатных вод.

Содовые воды развиты в Прииркутской впадине почти повсеместно; мощность их зоны не превосходит 50—90 м. Минерализация же содовых вод колеблется от 0,3 до 1,0 г/л. К центру впадины отмечается постоянное нарастание температур от 4 до 9°, рН — от 7,2 до 8,4, содержание сероводорода — от 0 до 10 мг/л, метана — от 0 до 4%. Углекислота в содовых водах не обнаружена.

Любопытно отметить, что «чистота» типа не зависит от величины минерализации, что видно из следующих данных (Шенькман, 1967):

скважина К-84

$$M_{0,25} \frac{\text{HCO}_3^{89}}{\text{Na}86[\text{Mg}9\text{Ca}5]},$$

скважина 2169

$$M_{0,5} \frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Na}83[\text{Ca}15\text{Mg}2]},$$

скважина И-24

$$M_{0,8} \frac{\text{HCO}_3^{92}}{\text{Na}83[\text{Ca}11\text{Mg}6]}.$$

По мнению Пиннекера (1958), возникновение рассматриваемых содовых вод обязано катионному обмену между поглощенным комплексом водоносных пород и гидрокарбонатными магниевых-кальциевыми водами. Поскольку содовые воды залегают в скальных породах, пишущим эти строки высказано предположение, что в данных условиях более вероятно образование их путем десульфатизации (Посохов, 1964). О процессах десульфатизации

тизации свидетельствует присутствие в содовых водах сероводорода и метана.

Эту же точку зрения вначале развивал Шенькман (1967). Однако в последней своей статье (1969 г.) он признал такое толкование ошибочным и присоединился к мнению Пиннекера, т. е. стал объяснять генезис содовых вод реакциями катионного обмена. Для обоснования этой концепции Шенькман исследовал поглощенный комплекс пород, причем основное внимание уделил песчаникам, из которых главным образом состоят водовмещающие породы. Исследуемые образцы пород предварительно подвергались истиранию до «пудрообразного» состояния, а затем в этой пудре определялся состав поглощенного комплекса. Мы не будем касаться самой методики определения поглощенных катионов. Отметим, что результаты исследования оказались правдоподобными. Поглощенный комплекс песчанниковой пудры состоял на 38—78% из натрия, что как раз соответствует минеральному составу песчанников. Последние являются кварцево-полевошпатовыми, причем в полевых шпатах преобладают альбит, микроклин и ортоклаз. Валовой химический состав песчанников следующий:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п. п. п.	Сумма	W
73,0	12,9	3,4	0,28	1,04	0,80	4,04	1,83	2,52	99,7	0,41

Если бы подобные песчанники подвергались выветриванию, то поглощенный комплекс продуктов их выветривания был бы существенно натриево-калиевым. По-видимому, в поглощенном комплексе песчанниковой пудры на первом месте стоит не натрий, а калий. При фильтрации гидрокарбонатных магниевых вод через такую пудру, несомненно, появились бы гидрокарбонаты натрия (калия). Но в Прииркутской впадине воды движутся по трещинам в песчаниках, у которых поглощающий комплекс (совокупность коллоидных нерастворимых частиц, обладающих способностью поглощать и обменивать катионы) чрезвычайно беден, как и у всякой скальной породы, и поэтому содержит ничтожное количество поглощенных катионов. В результате истирания песчанников искусственно получилась новая рыхлая порода со значительным поглощающим комплексом, и чем тоньше растирание, тем больше емкость поглощения этого комплекса, а следовательно, и богаче поглощенный комплекс, который сформировался в процессе растирания породы и обработки ее водой. Таким образом, аргументация, основанная на таких экспериментах, не может быть принята во внимание. И кроме того, в результате катионного обмена гидрокарбонат-

ных магниевых-кальциевых вод (минерализация 0,4—0,5 г/л) с поглощенным комплексом пород допустимо формирование содовых вод такой же примерно минерализации. В Прииркутской же впадине имеются содовые воды с минерализацией до 1 г/л.

В. Г. Ясько (1966) на примере изучения Оловской и Зюльзинской впадин (Забайкалье) выявил три гидрохимические зоны, характерные для артезианских бассейнов забайкальского типа. К последнему относятся межгорные артезианские бассейны в тектонических впадинах, в пределах которых развит водоносный комплекс юрских и меловых отложений (Толстихин, 1959). По направлению от бортов к центру впадин прослеживается следующая смена горизонтальных зон:

1) очень пресные и нормально пресные гидрокарбонатные щелочноземельно-натриевые воды,

2) пресные и солоноватые гидрокарбонатные щелочноземельно-натриевые воды,

3) пресные гидрокарбонатные натриевые воды.

В первой зоне водообмен свободный, во второй замедленный и в третьей затрудненный.

В вертикальном разрезе также наблюдается последовательная смена щелочноземельных вод натриевыми. Зональность химического состава артезианских вод тесно связана с газовой зональностью: первой зоне соответствуют кислородосодержащие воды, второй—бескислородные и третьей — сероводородные. Значения Eh для первой зоны от +400 до +200, второй — от +200 до 0, третьей — от 0 до —200 мв. Воды третьей зоны являются гидрокарбонатными натриевыми, минерализация их достигает 0,8 г/л. Ясько считает возможным объяснять происхождение зоны содовых вод процессами катионного обмена кальция и магния на поглощенный натрий и десульфатизацией.

Так как сульфатредуцирующие бактерии обитают в среде, содержащей органическое вещество, то особо благоприятная обстановка создается для зарождения содовых вод не только в нефтеносных, но и в угленосных толщах.

Интересная зависимость между газовым составом угленосных толщ и химическими типами залегающих в них вод установлена А. И. Кравцовым (1948, 1968). Подземные воды при их движении дегазируют угленосную толщу. Обводненные угольные пласты всегда отличаются пониженной газоносностью. По вертикальному разрезу химический состав подземных вод изменяется в соответствии с газовой зональностью.

В зоне азотно-углекислых, углекисло-азотных и метаново-азотных газов, как правило, встречаются гидрокарбонатные кальциевые и сульфатные натриевые воды. В зоне развития азотно-метановых газов обычно наблюдаются гидрокарбонатные натриевые и хлоридные натриевые воды, которые отличаются высокой

минерализацией и свидетельствуют об затрудненных условиях циркуляции.

Ниже приводится весьма показательная сводная таблица, составленная Кравцовым.

Таблица 6

Химический состав подземных вод по вертикальному разрезу

Газовая зона	Характеристика подземных вод	Тип вод	Индекс данного типа вод
Азотно-углекислая	Поверхностные	Гидрокарбонатные кальциевые	$\frac{\text{HCO}_3}{\text{Ca}}$
Углекисло-азотная	Смешанные	Сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые	$\frac{\text{HCO}_3 + \text{SO}_4}{\text{Ca} + \text{Na}}$
Метаново-азотная	Смешанные (поверхностно-метаморфизованные)	Гидрокарбонатно-сульфатные натриевые	$\frac{\text{SO}_4 + \text{HCO}_3}{\text{Na}}$
Азотно-метановая	Метаморфизованные	Гидрокарбонатные натриевые	$\frac{\text{HCO}_3}{\text{Na}}$
Метановая	Застойные	Гидрокарбонатно-хлоридные натриевые	$\frac{\text{Cl} + \text{HCO}_3}{\text{Na}}$

Из табл. 6 видно, что среди подземных вод, формирующихся в угленосных толщах, содовый тип занимает ведущее положение. Этот тип парагенетически связан с метаном и, как правильно отмечает Кравцов, образовался в результате восстановления сульфатных натриевых вод метаном при участии бактерий. Что касается зоны гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод, то генезис ее объяснить труднее. Она могла сформироваться либо при смешении гидрокарбонатных натриевых вод с хлоридными, либо путем восстановления сульфатно-хлоридных натриевых вод.

Более детальные сведения о зональности вод приводятся Кравцовым по Донецкому бассейну. Из прилагаемой схемы (рис. 10) можно получить достаточно ясное представление о расположении и мощности гидрохимических зон.

Формированию содовых вод, очевидно, способствует высокая температура, поскольку содовый тип более распространен среди термальных, чем холодных подземных вод. Об этом свидетельствуют следующие данные. На Кавказе содовый тип резко преобладает по сравнению с другими типами термальных вод, причем при температурах свыше 60° подземные воды обладают либо хлоридным натриевым, либо, чаще, гидрокарбонатным

натриевым составом. В Средней Азии, Казахстане, Северо-Восточной Сибири гидрокарбонатные натриевые термы занимают второе место, а на Камчатке и Курильских островах находятся на третьем месте после хлоридных натриевых и сульфатных натриевых терм (Богородицкий, 1968).

Согласно Б. Ф. Маврицкому (1967), в ряде молодых артезианских бассейнов, приуроченных к небольшим межгорным впадинам байкальского (Баргузинская, Селенгинская, Тункинская и др.) и тихоокеанских типов (Средне-Амурская, Суйфунская

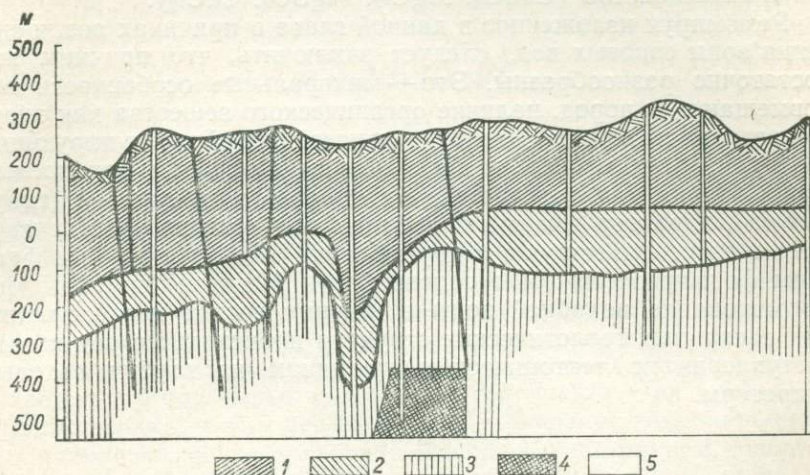


Рис. 10. Схема зональности подземных вод угленосной толщи Центрального района Донбасса по А. И. Кравцову.

1 — зона поверхностных и смешанных вод, 2 — зона сульфатно-натриевых вод, 3 — зона гидрокарбонатно-натриевых вод; 4 — глубокие гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые воды метановой зоны.

и др.), выполненных терригенными, хорошо промытыми кайнозойскими и мезокайнозойскими породами, циркулируют пресные и слабосоленоватые термальные воды в основном гидрокарбонатного натриевого состава. Лишь с глубины 1000—2500 м начинает постепенно увеличиваться содержание в воде ионов хлора.

Зона содовых вод фигурирует далеко не во всех гидрогеологических разрезах, охватывающих те или иные районы нашей страны. Во многих случаях она плохо выражена или отсутствует совсем. В монографиях по региональной гидрогеологии (Силин-Бекчурин, 1949; Афанасьев, 1965 и др.) нет указаний на существование подобной зоны. Например, в районах Талнахского и Октябрьского сульфидных месторождений установлены три вертикальные зоны:

- 1) пресные гидрокарбонатные кальциевые и натриево-кальциевые воды с минерализацией до 1 г/л,
- 2) солоноватые сульфатные кальциевые и кальциево-натриевые воды с минерализацией от 1 до 3 г/л,
- 3) соленые преимущественно хлоридные натриевые воды с минерализацией от 3 до 10 г/л.

Химический состав вод перечисленных зон целиком определяется составом водоносных пород. Одним из препятствий к возникновению содовых вод является наличие в породах или водах солей-антагонистов (CaSO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2).

Резюмируя изложенное в данной главе о причинах возникновения зоны содовых вод, следует заключить, что причины эти достаточно разнообразны. Это — минеральные особенности водовмещающих пород, наличие органического вещества как энергетического материала для деятельности сульфатредуцирующих бактерий, преобладание в поглощенном комплексе водоносных пород натрия или присутствие естественного смягчителя (глауконита), характер режима подземных вод (стадия рассоления). Несомненно, существуют и другие, пока еще не вскрытые факторы формирования зоны содовых вод. Можно допустить, что формирование подобной зоны в нижних частях полужакрытых или раскрытых геологических структур происходит в результате поступления по тектоническим трещинам из глубин содовых гидротерм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге дана сравнительная оценка теорий содообразования: геологической, биологических и физико-химических; ни одна из этих теорий не является универсальной. К ведущим факторам формирования содовых вод в природе надлежит отнести: обменные реакции ионов водорода в растворе на ионы натрия в кристаллических решетках минералов, биохимическое восстановление сульфатов натрия и вытеснение из коллоидного комплекса обменных ионов натрия.

Воды содового типа встречаются в атмосфере, поверхностных водоемах и в подземных водоносных горизонтах. Они могут быть как холодными, так и термальными. Появление гидрокарбонатных натриевых осадков связано обычно с развеванием содоносных солончаков или продуктов выветривания полевошпатовых пород. При местном аэрозольном питании нередко содовый тип одновременно прослеживается как в атмосферных осадках, так и в поверхностных и грунтовых водах, что обусловлено литологическими особенностями пород данного района.

Происхождение высокоминерализованных содовых озер объясняется минеральным составом (натриевые полевые шпаты) горных пород, слагающих области питания этих озер, и процессами испарительного концентрирования. Возможно образование аналогичных содовых озер путем питания их глубинными водами гидрокарбонатного натриевого состава. Формирование же пресных озер содового типа в ряде случаев следует отнести за счет процессов десульфатизации.

Грунтовые воды содового типа формируются в массивах изверженных пород. Возникновение же ярко выраженного содового типа прослеживается лишь на участках залегания щелочных гранитов или продуктов их выветривания. Содовые воды могут формироваться также в песках и песчаниках соответствующего минерального состава. Хотя эти породы практически нерастворимы, тем не менее они накладывают определенный отпечаток на содержащую свободную углекислоту

слабоминерализованную воду, поступающую в них непосредственно из атмосферы.

В грунтовых водах, фильтрующихся через рыхлые осадочные породы, сода может появиться в результате обменно-адсорбционных реакций по схеме Гедройца, причем благоприятные условия для течения этой реакции создаются при рассолении орошаемых массивов. Таким же способом образуются содовые воды на участках интенсивного рассоления территорий, недавно покрывавшихся морем (Прикаспийская низменность), где имеет место наложение вод континентального генетического цикла на воды морского генезиса. Поверхностно-почвенные содовые воды образуются в последнюю фазу рассоления почво-грунтов на склонах водосборных понижений.

Пресные и слабосолоноватые воды более или менее четко выраженного содового типа формируются во многих артезианских бассейнах (Казахстан, Западная Сибирь, Северный Кавказ и др.). Причиной возникновения содового типа здесь, скорее всего, является минеральный состав водоносных песков, который с гидрохимической точки зрения обычно не исследуется. Иногда образование соды обусловлено присутствием в водоносных песках естественного смягчителя — минерала глауконита. В отдельных случаях появление содового типа вод в артезианских бассейнах свидетельствует о далеко зашедшем процессе рассоления водоносных толщ. В первую очередь рассолению подвергаются наиболее проницаемые горизонты, причем рассоление при соответствующих гидрогеологических условиях может начаться с самых нижних горизонтов артезианского бассейна, которые и будут выделяться гидрокарбонатным натриевым составом вод.

Содовый тип характерен для азотных слабоминерализованных термальных богатых кремнекислотой вод, связанных с массивными кристаллическими породами, в частности с гранитами так называемых акратотерм (Тянь-Шань, Алтай, Монголия, Забайкалье и другие районы). Наши представления о химии этих вод до сих пор являются неточными. Обычно кремнекислота в этих термах считается коллоидной. Если же половину кремнекислоты внести в баланс ионного состава акратотерм, то пришлось бы изменить их название с гидрокарбонатных натриевых на гидрокарбонатно-силикатные натриевые или даже силикатные натриевые. Генезис гидрокарбонатов натрия в азотных термах является сложным: ионы Na^+ имеют одно происхождение, а ионы HCO_3^- совсем другое. Ионы Na^+ поступают в воду из пород в результате обменных реакций с ионами H^+ воды, образующимися при диссоциации H_2O и H_2CO_3 . Источником HCO_3^- является растворенная в верхних водах двуокись углерода и освобождающаяся CO_2 при разложении гидрокарбонатов кальция и магния при высоких температурах. Кроме того, подземные

воды в изверженных массивах могут в какой-то степени обогащаться CO_2 из самих пород, заключенной в кристаллической решетке минералов, образующих эти породы. Однако перечисленные источники пополнения акратотерм углекислотой чрезвычайно маломощны. Поэтому низкая минерализация азотных термальных вод объясняется не только слабой растворимостью кристаллических пород, в которых движутся воды, но и крайней ограниченностью резервов CO_2 .

Наиболее сложным представляется генезис углекислых содовых вод с содержанием NaHCO_3 6—10 г/л и более (Боржом, Поляна Квасова, Балейские и др.). Происхождение этих вод объясняли разными причинами: присутствием в водоносной толще «содового комплекса», выщелачиванием водовмещающих пород без расшифровки механизма самого процесса и катионным обменом по реакции Гедройца. Последнее объяснение является наиболее популярным.

Как известно, в результате обратимой реакции

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{вода}) + 2\text{Na}^+ (\text{погл. компл.}) \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3 (\text{вода}) + \text{Ca}^{++} (\text{погл. компл.})$$

химический тип воды преобразуется, но минерализация изменяется несущественно. Исходная вода должна иметь близкую минерализацию. Наблюдаемое в природе максимальное содержание гидрокарбонатов кальция в углекислых водах, как правило, не превосходит 2—3 г/л. С другой стороны, малая емкость поглощения пород, в которых залегают углекислые содовые воды, исключает возможность существенного влияния адсорбционного обмена на состав вод.

Больше оснований предполагать, что формирование «крепких» содовых вод происходит в результате глубокого и длительного взаимодействия углекислых вод с породами, при котором преобразуется минеральный состав породы и одновременно формируется химический состав воды. Процесс этот аналогичен образованию содовых вод в современной коре выветривания изверженных пород, но он усиливается присутствием больших количеств углекислоты и действием фактора времени. Накоплению соды, очевидно, благоприятствуют определенные типы геологических структур, в частности зоны тектонических разломов, прикрытые сверху чехлом слабопроницаемых пород. Наличие полупроницаемого чехла обеспечивает застойность вод и более полное течение реакции, заключающейся в обмене ионов водорода раствора на ионы натрия в породе. Наблюдаемые различия в анионном составе углекислых содовых вод можно интерпретировать следующим образом. Если с горными породами взаимодействуют углекислые слабоминерализованные воды, то образуются почти чистые гидрокарбонатные натриевые растворы. Если же углекислые воды уже содержат хлориды или сульфаты

натрия, то в результате их взаимодействия, с породами формируются соответственно хлоридно-гидрокарбонатные или сульфатно-гидрокарбонатные натриевые воды. Изложенная концепция нуждается в экспериментальной проверке.

Воды содового типа образуются также при процессах десульфатизации. В газовом составе вод такого генезиса наряду с углекислотой присутствуют метан, сероводород и др. К этой группе вод принадлежат содовые воды нефтяных месторождений, но аналогичные воды способны формироваться вне всякой связи с нефтью там, где в породах имеется органическое вещество (угли, битумы). Явления биохимической десульфатизации не во всякой воде способны увенчаться образованием соды. При десульфатизации морской воды, содержащей сульфаты кальция и магния, появление соды, очевидно, исключено. Чтобы обессульфаченная морская вода превратилась в гидрокарбонатно-хлоридную натриевую, требуется прохождение еще одной стадии метаморфизации. Последняя может осуществляться путем катионного обмена или взаимодействия с натрийсодержащими силикатами. Обе эти стадии возможны при условии изменения геологической обстановки пребывания морской воды.

Во многих артезианских бассейнах прослеживается гидрохимическая зона содовых вод, формирование которой может быть обусловлено следующими факторами: специфическим минеральным составом водоносного горизонта, процессами десульфатизации, реакциями катионного обмена при рассолении водоносных толщ и др.

При выяснении генезиса ионного состава природной воды важно правильно выявить основную определяющую причину. Возведение в ранг ведущего какого-либо второстепенного фактора для данной геологической обстановки ведет к искаженному представлению о процессах формирования воды и к ложным выводам об ее генезисе. В изложенной работе неоднократно подчеркивалось сильное преувеличение роли катионного обмена при трактовке происхождения содовых вод. С позиции катионного обмена хорошо и просто вскрываются причины физико-химических процессов в почвах, поскольку они обильны коллоидами. В области гидрогеологии влияние катионного обмена нередко распространяется не только на состав грунтовых вод в коре выветривания, но и на более глубоко залегающие подземные воды независимо от того, с какими породами они контактируют и в каких гидрогеологических условиях находятся. Тем не менее формирование содовых вод даже в почвах и богатых коллоидами рыхлых глинистых породах возможно лишь при условии, если поглощенный комплекс тех и других насыщен натрием и если через эти почвы и породы фильтруются гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды, не содержащие хлориды Ca^{++} и Mg^{++} .

или содержащие их в незначительном количестве. Подобные условия в природе встречаются локально.

При генетических построениях нами использован применяемый в геологических науках метод сопоставления и аналогии, вследствие чего полученные в работе выводы характеризуют процессы формирования содовых вод преимущественно с качественной, а не с количественной стороны. Кроме того, решая сложные вопросы о механизме и причинах возникновения вод содового типа, мы были вынуждены прибегать к теориям, имеющим недостаточное или ограниченное экспериментальное обоснование, поэтому даваемые ответы в некоторых случаях носят проблематический характер.

В итоге следует констатировать, что если эмпирические закономерности в распространении содовых вод в тех или иных гидрогеологических условиях установлены достаточно надежно, то причины их образования выяснены все же недостаточно.

ЛИТЕРАТУРА

Авдеева А. Б. Закономерности распространения и основные генетические типы углекислых вод Нахичеванской АССР. Сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Медгиз, М., 1960.

Агеев Ш. М. и Степанов Н. И. О химическом составе атмосферных осадков Азербайджана. ДАН СССР, т. 154, № 6, 1964.

Албагачиева В. А. Условия формирования источников типа акратотерм в Северном Забайкалье. Изд-во «Недра», М., 1965.

Алекин О. А. К вопросу о химической классификации природных вод. Труды НИУ ГУГМС, серия IV, вып. 32. Гидрометеиздат, Л., 1946.

Алекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеиздат, Л., 1948.

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеиздат, Л., 1953.

Алекин О. А., Данилова Г. Н. О значении изверженных и метаморфических пород для минерализации природных вод. ДАН СССР, т. 168, № 3, 1966.

Алексеев А. А. Фтор в акратотермах. Геохимия, № 4, 1956.

Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швец В. М. Образование нефти и формирование ее залежей. Гостоптехиздат, М., 1958.

Анисимова Н. П., Чистотина Л. Т. Химический состав озер южной части Лено-Амгинского междуречья. Сб. «Вопросы географии Якутии», вып. 3. Изд. АН СССР, Якутск, 1963.

Антипов-Каратаев И. Н. Вопросы происхождения и географического распространения солонцов СССР. В кн. «Мелиорация солонцов в СССР». Изд. АН СССР, М., 1953.

Афанасьев Т. П. Гидрогеология и гидрогеохимия Поволжья. Изд-во «Наука», 1965.

Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Изд. АН УССР, Киев, 1961.

Базилевич Н. И. Геохимия почв содового засоления. Изд-во «Наука», М., 1965.

Балашов Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 25, 1960.

Барабанов Л. Н. Об углекислых термах Чехословакии. «Материалы к IV конференции младших научных сотрудников и аспирантов». Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1959.

Басков Е. А., Климов Г. И. Состав и условия формирования минеральных вод Забайкалья. «Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии». Труды ВСЕГЕИ, н. с., т. 101, 1963.

Басков Е. А., Зайцев И. К. Основные черты гидрогеологии Сибирской платформы. «Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии». Труды ВСЕГЕИ, н. с., т. 101, 1963.

Бедер Б. А. Минеральные воды республик Средней Азии. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Медгиз, М., 1960.

Бергман А. Г. Рациональная классификация грунтовых и поверхностных вод. Докл. на VIII Гидрохим. совещании, Новочеркасск, 1952.

Бертолле К. Наблюдения над натроном. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, т. VI, 1933.

Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеоиздат, М., 1950.

Богомолов Г. В., Плотников Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. Изд-во «Наука», 1967.

Богородицкий К. Ф. Некоторые данные о формировании подземных вод вблизи очагов земного тепла. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958.

Богородицкий К. Ф. Высокотермальные воды СССР. Изд-во «Наука», М., 1968.

Боровский В. М. Солонцы и почвы содового засоления в Казахстане. «Симпозиум по содовому засолению почв в Будапеште». Агрохимия и почвоведение, т. 14, 1965.

Бочкарев П. Ф. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутское книжное издательство, 1959.

Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. Гидрохим. материалы, т. 35, 1963.

Бунеев А. Н. Агрессивная уголекислота в минеральных водах. Труды Гос. центр. ин-та курортологии, т. IV. Медгиз., М., 1932.

Бурксер Е. С., Заморский П. К., Ромоданова А. П., Бурксер В. В., Половко И. К., Кульская О. А., Зайдис Б. Б. Геохимическая обстановка на Украинской ССР и прогноз ее возможных изменений в результате орошения. Изд. АН УССР, Киев, 1956.

Бызгу С. Е. Гидрохимия рек, водохранилищ и прудов Молдавской ССР. Автореферат диссертации. Изд. Гидрохим. ин-та, Новочеркасск, 1964.

Быховский В. А. Формирование линз пресных вод на северо-западе Тургайского пролива. Автореферат диссертации. Свердловск, 1968.

Валукоис Г. Ю. Процесс метаморфизации природных вод и основные его закономерности. Сб. «Вопросы гидрогеологии и инж. геологии», Вильнюс, 1967.

Валяшко М. Г. К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соляных озер. Первый опыт естественной классификации озер по химическому составу рассолов. Прикладная химия, т. 12, № 7, 1939.

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.

Вильямс В. Р. Почвоведение, М., 1926.

Власов Н. А., Павлова Л. И., Чернышев Л. А. Особенности формирования и режима минеральных озер Восточной Сибири. Известия физико-хим. НИИ при Иркутском ун-те, т. VI, вып. 1, 1964.

Волкова М. А., Яснитская Н. В. Холодные уголекислые воды южной части Восточного Саяна. Сб. «Минеральные воды Восточной Сибири». Изд. АН СССР, М., 1963.

Воронков П. П. Гидрохимические закономерности процесса рассоления и содового периода гидрокарбонатной стадии водосборов Северного Казахстана и равнинного Алтая. Труды ГГИ, вып. 119, 1965.

Врублевский М. И. Минеральные воды Центрального Кавказа. Изд. ЛГУ, 1962.

Врублевский М. И. Углекислые воды юрской депрессии Западного Кавказа (предварительное сообщение). Сб. «Вопросы гидрогеологии и гидрохимии». Изд. ЛГУ, 1966.

Гаель А. Г., Коликов М. С., Малюгин Е. А., Останин Е. С. Песчаные пустыни Северного Приаралья и пути их освоения. Труды Ин-та пустынь АН КазССР, т. II, 1950.

Гедройц К. К. Образование соды в почве. Щелочные солонцы и солончаки. Журнал опытной агрохимии, 1912.

Гедройц К. К. Избранные сочинения, том. I. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. Сельхозгиз, М., 1955.

- Герасимов В. И., Иванова Е. Н. Вопросы континентального соле-накопления. Труды Почвенного ин-та, т. IX, 1934.
- Герлинг Э. К. и Пекарская Т. Б. Условия надежности гелиевого метода определения геологического возраста. Изв. АН СССР, сер. геолог., 1954.
- Гессен Ю. Ю. Очерки истории производства соды. Госхимиздат. М.—Л., 1951.
- Гиренко А. Х. Некоторые закономерности в химии вод атмосферы. Гидрохим. материалы, т. 38, 1959.
- Гиренко А. Х. О природе атмосферных водных растворов. Автореферат диссертации. Изд. гидрохим. ин-та, Новочеркасск, 1964.
- Голева Г. А. Минеральные воды Восточных Карпат и Предкарпатья. В сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». М., 1960.
- Горбов А. Ф. О континентальном соленакоплении в Кулундинской степи. ДАН СССР, т. 71, № 5, 1950.
- Горячев А. В. Извержение Олдоньо Ленгаи. Природа, № 7, 1968.
- Данилова Г. Н. Взаимодействие воды с изверженными горными породами. Автореферат диссертации. Изд. Гидрохим. ин-та, Новочеркасск, 1967.
- Дзенс-Литовский А. И. Труды комитета по вечной мерзлоте, т. VI, М.—Л., 1938.
- Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнева Е. С., Сви-стов П. Ф. Химический состав атмосферных осадков на Европейской терри-тории СССР. Гидрометеиздат, Л., 1964.
- Дуров С. А., Исхидаров Г. М. Разъедание медных частей паровых котлов артезианскими щелочными водами. «Транспортник», Ростов-на-Дону, 1932.
- Дуров С. А. Вспенивание и выброс котловой воды. Журнал приклад-ной химии, № 3, 1940.
- Дуров С. А. К вопросу о генезисе природных вод. Труды Лабор. гидро-геологич. проблем АН СССР, т. 3, 1948.
- Дуров С. А., Перова Н. И. Адсорбция ионов кальция и сульфатного в процессе содообразования. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, вып. 38, Новочеркасск, 1960.
- Егоров В. В. Содовое засоление почв в Южном Синьцзяне. Почвоведение, № 5, 1961.
- Зенин А. А. Неоднородность состава волжской воды и процессы сме-шения ее водных масс. Гидрохимич. материалы, т. 31, 1961.
- Зингер А. С. Газогидрохимические критерии нефтегазоносности ло-кальных структур (на примере Нижнего Поволжья). Труды НВНИИГГ, вып. V. Изд. Саратовского ун-та, 1966.
- Жабров Д. В., Хацкевич Н. И. О формировании вод нефтяных месторождений. Нефтяное хозяйство, № 12, 1951.
- Иванов В. А., Баталин Ю. Б., Шаманский И. Л. О поисках природной соды. Разведка и охрана недр, № 5, 1968.
- Иванов В. В. Основные закономерности распространения и формиро-вания термальных вод Дальнего Востока СССР. Сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Медгиз, М., 1960.
- Иванов В. В., Невраев Г. А. Классификация подземных минераль-ных вод. Изд-во «Недра», М., 1964.
- Иванова Е. Н. Почвы и соленакопление в озерах ленточных боров. Материалы Кулундинской экспедиции АН СССР 1931—1933 гг., ч. III. Изд. АН СССР, М.—Л., 1935.
- Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе место-рождений самородной серы. Изд-во «Наука», М., 1964.
- Исаченко Б. Л. Хлоридные, сульфатные и содовые озера Кулундин-ской степи и биогенные процессы в них. В кн. «Кулундинская экспедиция АН СССР 1931—1933 гг.», ч. I. Изд. АН СССР, Л., 1934.

Кабанова Е. С. Изучение процессов окремнения пород силикатно-никелевых руд. Кандидатская диссертация, М., 1953.

Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. Гидрогеология СССР. Госгеолтехиздат, М., 1959.

Карасева А. П. О формировании и распространении углекислых минеральных вод Забайкалья. Сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Медгиз, М., 1960.

Карасева А. П. Новые данные об углекислых источниках Восточного Забайкалья. Геология и геофизика, № 5, 1963.

Карстенс Э. Э. Термы Таджикистана. Сб. «Термы и газы Тянь-Шаня». Изд. АН СССР, 1938.

Кац Д. М. Контроль режима грунтовых вод на орошаемых землях. Изд-во «Колос», М., 1967.

Келлер У. Д. Основы химического выветривания. Сб. «Геохимия литогенеза». ИЛ, М., 1963.

Кирюхин В. А., Резников А. А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга Дальнего Востока. Сб. «Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока», вып. 1. Изд. АН СССР, Иркутск, 1962.

Киссин И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. Изд-во «Наука», 1964.

Климочкин В. В. Процессы конденсации в формировании подземных вод в Западном Забайкалье. Труды Второго совещания по подземным водам и инженерной геологии Восточной Сибири, вып. III, Иркутск, 1959.

Климочкин В. В., Климочкина Л. Ф. Грунтовые воды северной части Хибин и их поисковое значение. В кн. «Четвертичные отложения и грунтовые воды Кольского полуострова». Изд-во «Наука», М.—Л., 1964.

Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, т. 1. Изд. АН СССР, 1946.

Ковда В. А. Минеральный состав растений и почвообразование. Почвоведение, № 1, 1956.

Ковда В. А. Основы теории и практики мелиорации и освоения засоленных почв аридной зоны. Сб. «Проблемы засоления почв и водных источников». Изд. АН СССР, М., 1960.

Ковда В. А., Славин П. С. Почвенно-геохимические показатели нефтеносности недр. Изд. АН СССР, М., 1951.

Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации. Изд. АН СССР, М., 1963.

Колодяжная А. А. Формирование агрессивности природных вод как основной фактор развития карбонатного карста на территории Европейской части СССР. Материалы XXII Гидрохимического совещания, вып. 1, Новочеркасск, 1968.

Комлев Л. В., Прокопенко Н. М. Основные геохимические черты современных термальных процессов Среднего Тянь-Шаня. Материалы по геологии и геохимии Тянь-Шаня, ч. IV, М.—Л., 1935.

Кондорская Н. И. Географическое распространение почв содового засоления. Почвоведение, № 9, 1965.

Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. Изд-во «Наука», М., 1965.

Копелиович А. В. Эпигенезис древних толщ юго-запада Русской платформы. Труды Геол. ин-та АН СССР, вып. 121, 1965.

Королев М. Е. Гидрогеология Заангарской части Енисейского края. Изд. Казанск. ун-та, 1964.

Корценштейн В. Н. Гидрогеология газоносной провинции Центрального Предкавказья. Гостоптехиздат, М., 1960.

Кравцов А. И. Зональность химизма подземных вод и газоносность угленосной толщи Донбасса. Советская геология, № 28, 1948.

- Кравцов А. И. Геологические условия газоносности угольных, рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых. Изд-во «Недра», М., 1968.
- Кривенцов М. И. Атмосферные осадки района Пролетарского водохранилища на р. Западный Маныч. Гидрохимические материалы, т. 31, 1961.
- Кротова В. А. Волго-Уральская нефтеносная область. Гидрогеология. Гостоптехиздат, 1956.
- Кротова В. А. Гидрогеологические факторы формирования нефтяных месторождений (на примере Предуралья). Гостоптехиздат, 1962.
- 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.
- Кругликов Н. М. Гидрогеология северо-западного борта Западно-Сибирского артезианского бассейна. Труды ВНИГРИ, в. 238, 1964.
- Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в преобразовании и разрушении месторождений нефти. Изв. АН СССР, сер. биол. № 6, 1967.
- Куканов В. М. Процессы формирования сероводородных вод типа Мацесты. Изд-во «Наука», М., 1968.
- Левченко В. М. Геохимическая классификация минеральных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем. АН СССР, т. III, 1948.
- Левченко В. М. Физико-химическое исследование минеральных источников района Боржоми. Гидрохимические материалы, т. 13, 1947.
- Левченко В. М. К вопросу о содообразовании в подземных водах, Гидрохимические материалы, т. 31, 1961.
- Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, М., 1961.
- Маврицкий Б. Ф. Некоторые вопросы формирования термальных вод и перспективы их использования. Советская геология, № 11, 1967.
- Маринов Н. А., Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. Гостоптехиздат, 1963.
- Меликов П. Об условиях образования природной соды. Журнал Русского физико-химич. о-ва, т. XVIII, вып. 3 и вып. 6, 1896.
- Михайлов Л. Е. Подземные воды Бухаро-Каршинского нефтегазоносного артезианского бассейна. Труды ВСЕГЕИ, т. 84, 1962.
- Морозов А. Т. Закономерности передвижения растворов в почвах и грунтовых водах. Труды VIII Объединенной сессии АН ТуркмССР, 1956.
- Назаров А. Г. Геохимия высокогорных ландшафтов и особенности поисков рудных месторождений (на примере Центрального Кавказа). Автореферат диссертации. Изд. АН СССР, М., 1968.
- Некрасов И. А. Полыньи на реках Чукотки. Метеорология и гидрология, № 8, 1962.
- Никольская Ю. П. Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1961.
- Никольская Ю. П., Мошкина И. А. К вопросу образования соды в природе химическим путем. Труды Химико-металлург. ин-та Западно-Сибирского филиала АН СССР, № 12, 1958.
- Новик-Качан В. П. Условия формирования углекислых содовых вод Балецкого рудного месторождения. Советская геология, № 3, 1958.
- Новик-Качан В. П. К вопросу о формировании углекислых минеральных вод Балецкого золоторудного поля. Геология и геофизика, № 4, 1966.
- Овчинников А. М. Основные черты гидрогеологии восточных Карпат и Предкарпатья. Труды Моск. геол.-развед. ин-та, т. 25, 1950.
- Овчинников А. М. Условия формирования месторождений углекислых вод. Сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Медгиз, М., 1960.
- Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолтехиздат, М., 1963.
- Овчинников Н. В. Закономерности изменения химического состава подземных вод Азово-Кубанского прогиба и распространения в них йода и брома. Изв. высш. учебн. заведений, геология и разведка, № 1, 1960.

Овчинникова Л. К. Минеральные воды Закарпатской Украины. Труды Московского геолого-развед. ин-та, т. XXV, 1950.

Панин П. С. Процессы солеотдачи в промываемых толщах почв. Изд-во «Наука», Сибирское отд., Новосибирск, 1968.

Пантелеев И. П. Об условиях формирования углекислых и гидрокарбонатно-натриевых вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 48, 1962.

Пантелеев И. Я. Эссенциальные соляно-щелочные воды в системе Кавказских Минеральных Вод. Изд. АН СССР, М., 1963.

Пахомов С. И. К геохимии стронция в углекислых минеральных водах Приэльбрусья. Сб. «Термальные и минеральные воды Северного Кавказа». Изд-во «Наука», М., 1965.

Пельш А. Д. Энергетика десульфатизационного процесса. Труды Соляной лаборатории Всесоюз. НИИ галургии, вып. XIV, 1937.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов, изд. 3-е. Изд-во «Недра», М., 1968.

Перова Н. И. К вопросу содообразования в природных водах. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та. Работы химико-технолог. секции, т. XXXI (XXXIV), Новочеркасск, 1955.

Петренко М. В. Гидрохимический режим Новосибирского водохранилища в период становления. Автореферат диссертации. Изд. Гидрохим. н-та, Новочеркасск, 1965.

Пиннекер Е. В. Особенности формирования и гидрохимия подземных вод Иркутско-Черемховского района. Материалы к конференции молодых научных сотрудников, геология и география, вып. 1. Изд. АН СССР, Иркутск, 1958.

Посохов Е. В. Новые данные по гидрогеологии Мын-Булакского бассейна. Вестн. АН КазССР, № 3, Алма-Ата, 1944.

Посохов Е. В. Содовые озера Илийской впадины. Изв. Казахск. филиала АН СССР, серия геолог. № 8, Алма-Ата, 1946.

Посохов Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1947.

Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1955.

Посохов Е. В. К проблеме терм Тянь-Шаня. Гидрохимические материалы АН СССР, т. 25, 1955а.

Посохов Е. В. О происхождении ионного состава подземных вод изверженных пород Центрального Казахстана. Вестн. АН КазССР, № 10, 1956.

Посохов Е. В. К вопросу о гидрохимии подземных вод северного и восточного Приаралья и прилегающих к нему районов Мын-Булак и Арысь-Куль. Гидрохим. материалы, т. 27, 1957.

Посохов Е. В. По поводу статьи А. А. Алексеева «Фтор в акратотермах». Геохимия, № 4, 1957а.

Посохов Е. В. О распространении и происхождении содовых вод в Казахстане. Изв. АН КазССР, серия геол., вып. 4(33), 1958.

Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод Центральных районов Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1960.

Посохов Е. В. Графическое изображение химического состава природных вод с помощью комбинации двух треугольников с двумя квадратами. Гидрохимические материалы, т. 32, 1961.

Посохов Е. В. Гидрохимия вод современной коры выветривания изверженных пород. Гидрохимические материалы, т. 33, 1961а.

Посохов Е. В. О причине образования некоторых вертикальных гидрохимических зон подземных вод. Гидрохимические материалы, т. 36, 1964.

Посохов Е. В. Гидрохимия. Изд. Ростовск. ун-та, Ростов-на-Дону, 1965.

Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Гидрометеоздат, Л., 1966.

Посохов Е. В. Факторы формирования химического состава атмосферных осадков. Гидрохимические материалы, т. 46, 1968.

Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод, изд. 2-е. Гидрометеиздат, Л., 1969.

Посохов Е. В., Гордеев П. В. Гидрохимия грунтовых вод Черных земель. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 128, работы кафедры инж. геол. и гидрогеол. Новочеркасск, 1962.

Равикович Е. А. К вопросу формирования подземных вод гидрокарбонатно-натриевого типа (на примере Ферганской депрессии). Геология нефти, № 4, 1957.

Ронкин Б. А. Натронные озера Египта. Изв. Ин-та физ.-хим. анализов, № 6, 1933.

Самодуров В. И. Стратиграфия мезозойских отложений района низовий р. Сыр-Дарьи. Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы, отдел геол., т. XXX (3), 1955.

Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. IV, 1949.

Соколов В. А. Миграция газа и нефти. Изд. АН СССР, 1956.

Стефаненко А. Я. О зональности и некоторых вопросах формирования подземных вод на территории Белоруссии. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 3. Изд. АН СССР, М., 1962.

Страхов Н. М., Разживина А. Н., Житова Е. С. Осадкообразование в озерах засушливой зоны СССР. Содовые озера Кулундинской степи. В кн. «Образование осадков в современных водоемах». Изд. АН СССР, М., 1954.

Супаташвили Г. Д. Химический состав атмосферных осадков и ледников на территории Грузинской ССР. Автореферат диссертации. Изд. Тбил. гос. ун-та, Тбилиси, 1965.

Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. Главная редакция Горно-топливной литературы, М.—Л., 1935.

Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. Гостоптехиздат, 1948.

Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. Изд. АН СССР, 1948а.

Сухарев Г. М., Миросникова М. В. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений Кавказа. Гостоптехиздат, 1963.

Тарасов М. Н. Гидрохимия озера Балхаш. Изд. АН СССР, 1961.

Тарасов М. Н., Королев И. А., Лапшина Т. П., Кобилева Э. А., Захарова В. В. Химия коллекторно-дренажных вод орошаемых территорий Северного Кавказа. Гидрометеиздат, Л., 1966.

Ткачук В. Г., Толстихин Н. И. Типизация лечебных минеральных вод Сибири. Сб. «Минеральные воды Восточной Сибири». Изд. АН СССР, 1963.

Толстихин Н. И. К вопросу о провинциях минеральных вод. Зап. Ленинград. горного ин-та, т. XII, вып. 2, 1939.

Толстихин Н. И. Некоторые основные вопросы гидрогеологии горных стран. Труды II Совещания по подземным водам и инж. геол. Восточной Сибири, вып. I, Иркутск, 1959.

Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», М., 1965.

Филатов К. В. Особенности формирования химического состава грунтовых вод Среднего Приамурья и выделение силикатных вод в системе природных вод. Бюлл. Моск. о-ва испытателей природы, т. 69, отд. геол., т. 39, вып. 1, 1964.

Фомичев М. М. Чокракские сероводородные источники. Труды Лабор. гидрогеол. проблем, АН СССР, т. 1, 1948.

Фотиев С. М. Химический состав атмосферных осадков в районе поселка Чутьман Якутской АССР. Гидрохимические материалы, т. 36, 1964.

Фотиев С. М. Подземные воды и мерзлые породы Южно-Якутского угленосного бассейна. Изд-во «Наука», М., 1965.

Фролов Н. М. Подземные воды западной части Причерноморского артезианского бассейна. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 38, 1961.

Церцвадзе Н. В. Гидрогеология бассейна реки Гуджаретисцхали. Автореферат диссертации. Грузинский политех. ин-т, Тбилиси, 1960.

Чистотинова Л. Т. Химический состав атмосферных осадков некоторых районов Якутии. Сб. «Вопросы географии Якутии», вып. 3. Изд. АН СССР, Якутск, 1963.

Чихелидзе С. С. К вопросу содообразования в подземных водах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958.

Шагоянц С. А. Подземные воды центральной и восточной частей Северного Кавказа. Госгеолтехиздат, 1959.

Шенькман Б. М. Содовые воды южной части Иркутского артезианского бассейна. Материалы комиссии по изучению подземных вод Сибири и Дальнего Востока, вып. 3, 1967.

Шенькман Б. М. Геохимия подземных вод юрских отложений Прииркутской впадины. В сб. «Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока». Ин-т Земной коры СО АН СССР. Изд-во «Наука», М., 1967.

Шмидт Ю. А. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов с водой и растворами солей. Автореферат диссертации, Л., 1954.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. Изд-во «Наука», М., 1968.

Щукарев С. А. Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. Труды Гос. центр. ин-та курортологии, 1934.

Эпштейн В. В. Некоторые закономерности в формировании химического состава озерных рап материковых минеральных озёр. Гидрохимические материалы, т. 24, 1955.

Яншин А. Л. Геология Северного Приаралья. Изд. Моск. о-ва испытателей природы, 1953.

Яроцкий Л. Я. Основные закономерности образования сероводородных вод. Сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод». Медгиз, М., 1960.

Ясько В. Г. Гидрогеологическая зональность артезианских бассейнов Забайкальского типа. Сб. «Методика гидрогеологических исследований и ресурсы подземных вод Сибири и Дальнего Востока». Изд-во «Наука», М., 1966.

Chebotarev I. I. Metamorphism of natural Waters in the Crust of Weathering. "Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 8, No 1—4, 1955.

Clarke F. W. The Data of Geochemistry. Fifth Edition, United States Geological Survey, Washington, 1924, Bull. 770.

Feth I. H., Rogers S. M., Roberson C. E. Agua de Ney, California, a spring of unique chemical character. "Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 22, No 2—4, 1961.

Goguel R. Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. "Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 27, No 2, 1963.

Hilgard E. W. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, vol. 25, s. 3624, 1892.

Palmer Chase. Geochemical interpretation of water analysis. "U.S.G.S. Bull", 479, 1911.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Теории и гипотезы содообразования	8
Глава II. Атмосферные осадки содового типа	25
Глава III. Поверхностные воды содового типа	35
Глава IV. Содовые воды грунтового и других неглубокозалегающих водоносных горизонтов	48
Глава V. Артезианские воды содового типа	62
Глава VI. Термальные азотные воды содового типа	75
Глава VII. Углекислые термальные и холодные воды содового типа	88
Глава VIII. Содовые воды нефтяных месторождений	117
Глава IX. О происхождении гидрохимической зоны вод содового типа	130
Заключение	141
Литература	146

ПОСОХОВ ЕФИМ ВАСИЛЬЕВИЧ

Происхождение содовых вод в природе

Редактор Л. А. Чепелкина
Художник Э. И. Копелян
Художественный редактор Ю. Н. Васильев
Технический редактор И. К. Пелипенко
Корректор В. С. Игнатова

Сдано в набор 22/VII 1969 г.
Подписано к печати 30/X 1969 г.
Бумага 60×90¹/₁₆. Бум. л. 4,875. Печ. л. 9,75
Уч.-изд. л. 9,6. Тираж 1200 экз. М-57656.
Индекс ГЛ-119

Гидрометеорологическое издательство.
Ленинград, В-53, 2-я линия, д. № 23.
Заказ № 562. Цена 67 к.

Ленинградская типография № 8
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Ленинград. Прачечный пер., д. № 6

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

**ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО
ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ В 1970 г.**

монографию В. И. НАЙДЕНОВОЙ «Гидрохимическая характеристика главнейших рек Европейской территории СССР». Под ред. д-ра геогр. наук П. П. Воронкова.

В книге на основании многолетних (30 лет) наблюдений, проводимых в системе Гидрометслужбы, приводится описание химического качества воды с учетом гидрологического режима, которое позволяет получить сведения об изменении химического состава воды и факторах, обуславливающих эти изменения на всем протяжении реки, с учетом впадающих больших притоков в главную реку, а также таблицы со средними годовыми данными о химическом составе воды, ее технических свойствах, жесткости, содержании органического вещества и биогенных соединений.

Рассчитана на специалистов в области гидрохимии, гидрологии, гидротехники, мелиорации и научных сотрудников, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

План 1970 г., № 84. Объем книги 13 л., цена 95 коп.

Заказы просим направлять по адресу: г. Ленинград, П-101, Большой пр., д. 57, магазин № 15 Ленкниги.

ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ

67 к.

2239

