

Лекція 2

Підземні води – складні природні розчини

1.1. Структура води і її аномальні властивості

Молекула води – H_2O складається з центрального атому кисню та двох атомів водню, що розташовані у протилежних кутах умовного куба. Атом кисню має вісім електронів, два з яких знаходяться поблизу його ядра, два пов'язані з атомами водню, а дві неподільні пари електронів утворюють гілки, що притягаються до кутів верхньої грані куба. Структуру молекули води можна уявити у вигляді тетраедра, у центрі якого знаходиться ядро атома кисню, на двох верхівках – позитивно заряджені атоми водню і на двох інших – по два неподільних електрони (рис. 1.1). Молекула води є дуже стійкою, оскільки атоми кисню і водню пов'язані один з одним ковалентно (H-O). Існуючий розподіл позитивного і негативного зарядів у молекулі води обумовлює її великий дипольний момент, що має важливе значення при взаємодії молекул одна з одною і з розчинними речовинами. Кожна молекула води взаємодіє з чотирма сусідніми молекулами у вершинах електронних орбіталей (або умовного тетраедра) шляхом електричної взаємодії між воднем однієї молекули і неподіленою парою електронів – другої (O-H...O). Таким чином, виникають водневі зв'язки між молекулами води, енергія яких складає приблизно 19 кДж/моль (рис. 1.2).

Водневі зв'язки між молекулами води і просторові структури молекул, що утворюються, визначають міжмолекулярну **структуру води** яка слугує однією з причин її аномальних властивостей. Найпростішу структуру має пароподібна вода, яка складається з мономерів, тобто поодиноких молекул води. Щоб перевести воду у пару, необхідно витратити досить багато енергії. При цьому розриваються усі водневі міжмолекулярні зв'язки. Іншу структуру має **льод**. В ній кожний з атомів кисню молекули води знаходиться у центрі тетраедра, що утворюється чотирма атомами кисню сусідніх молекул. Таким чином, структура льоду являє собою тетраедричну ажурну решітку (рис. 1.3). В процесі розтавання льоду така «льодиста» структура поступово руйнується і поряд з каркасом, що частково зберігся, з'являються неупорядковані молекули води, які можуть заповнити порожнини. При цьому витрачається значно менше енергії ніж при випарюванні води, оскільки руйнуються не всі міжмолекулярні зв'язки (не більше 20 %). Звідки виходить, що у такій воді з температурою близько 0° С головним чином зберігається льодоподібна структура.

Слід зазначити, що існують різні моделі води – модель малих агрегатів молекул води, модель порожнин, змішані моделі різновидів молекули води, модель льодоподібних кластерів, «мерехтливих» кластерів і т. ін. В останні роки велику увагу пригортає модель викривлених водневих зв'язків, у відповідності з якою у рідкій воді, як і у льоді, зберігається тетраедричний порядок у розташуванні молекул.

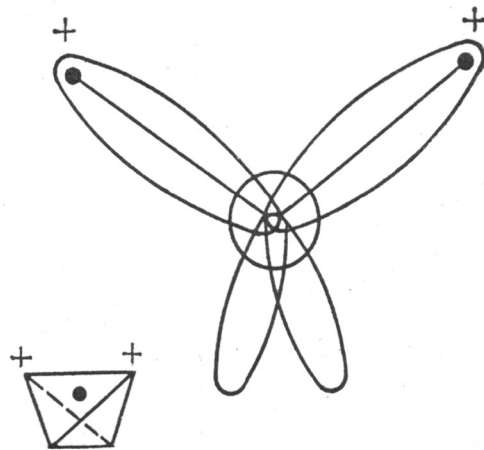


Рисунок 1.1 Електронні орбіталі і тетраедрична структура молекули води

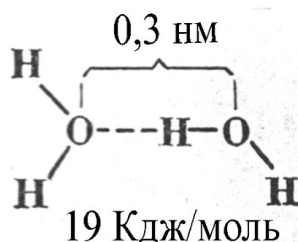


Рисунок 1.2 Схематичне відображення структурних особливостей молекули води і водного зв'язку

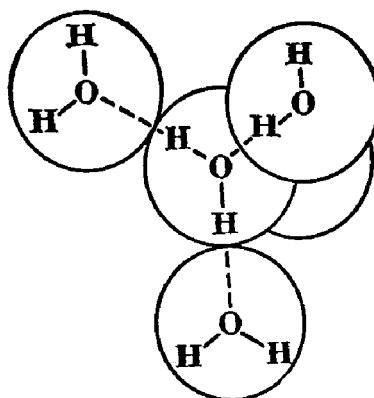


Рисунок 1.3 Тетраедрична ґратка льоду

Будовою і особливостями структури молекули води пояснюється її аномальність і унікальність як розчинника. Розчинні речовини змінюють її структуру і властивості, заповнюючи простір всередині кристалічної решітки води. Так, електропровідність розчинів збільшується у десятки тисяч разів, що пояснюється появою у воді безлічі різних за знаком іонів. У солоній воді знижується температура її замерзання: морська вода замерзає при температурі $-1,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, а близький до насичення розчин CaCl_2 – при $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Існує думка, що кластерна структура води дає змогу накопичувати біоенергію і навіть реагувати на психологічний стан людини. Проте чіткого наукового підтвердження це не має і тому носить форму гіпотези.

1.2. Склад підземних вод

Природні води є складними водними розчинами. У їхньому складі виділяються: макро- і мікрокомпоненти, гази, органічні речовини, мікроорганізми (жива речовина). Велике значення мають ізотопи хімічних елементів як самої води так і розчинних речовин. На сучасну пору у підземних водах різними методами аналізу визначається 85 (зі 105) хімічних елементів таблиці Менделєєва, що характеризують загальний хімічний (геохімічний) тип води та її властивості і мають те або інше наукове та практичне значення.

Природні води за величиною мінералізації поділяються на такі групи: прісні (до 1 г/дм³), солонкуваті (від 1 до 25 г/дм³), солоні (від 25 до 50 г/дм³г/л) і розсоли (більше 50 г/дм³). Слід зазначити, що на практиці часто застосовується величина 35 г/дм³, яка розділяє солоні води і розсоли. Розсоли, у свою чергу, можуть бути дуже слабкими (менше 70 г/дм³), слабкими (70-140 г/дм³), міцними (140-270 г/дм³), дуже міцними (270-350 г/дм³) та надміцними (більше 350 г/дм³).

Розповсюдженість мінеральних речовин у підземних водах є різною, у зв'язку з чим серед них виділяються макро- і мікрокомпоненти.

Макрокомпоненти. Природні води, у своєму кругообігу з різними за складом породами, забирають із них численні хімічні елементи, серед яких переважають **Si, C, S, Cl, Ca, Na, K, Mg**. Вони і є головними комплексоутворювачами в літосфері (99,3 %). Для порівняння вкажемо, що Всесвіт складається приблизно з 76 % водню і 23 % гелію. І лише близько 1 % припадає на всі інші елементи.

Кількість хімічних елементів у підземних водах обмежується розчинністю речовин, що складають земну кору. До **головних іонів**, відносять **Cl, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ u K⁺**, які становлять і основну частину мінерального складу Землі. Вони і утворюють понад 90-95 % всіх розчинених у воді солей.

Головні іони або **макрокомпоненти** визначають геохімічний тип води на противагу **мікрокомпонентам**, що знаходяться у водах у незначних кількостях. Деякі з розчинених у природних водах компонентів займають проміжне положення між макро- і мікрокомпонентами. До них належать H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, H₃SiO₄, Fe²⁺, Fe³⁺, та деякі інші, в залежності від регіональних гідрогеохімічних особливостей.

Вміст головних іонів залежить від ступеня мінералізації води. У досить прісних водах їхні концентрації перевищують перших одиниць міліграмів на дм³, а у міцних розсолах досягають декількох сотень грамів на кілограм. Слід зазначити, що віднесення іонів K⁺ до числа головних є суперечливим, бо у підземних водах ці іони звичайно займають другорядне положення. Лише в атмосферних опадах вони можуть відігравати важливу роль.

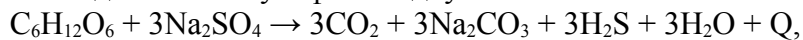
Хлоридні іони мають високу міграційну здатність, що обумовлюється фізико-хімічними особливостями хлору. Вони не утворюють важкорозчинних мінералів, не адсорбуються колоїдними системами (за винятком червоноземних ґрунтів вологих тропіків), не накопичуються біогенним шляхом. Розчинність хлоридних солей натрію, магнію і кальцію є дуже високою. Внаслідок зазначених причин хлоридні іони безперешкодно мігрують у воді. Вони присутні у всіх типах природних вод від слідів до перших сотень грамів на дм³. У слабо- і помірно мінералізованих водах іони хлору звичайно перебувають на третьому місці. Зі збільшенням мінералізації їхній абсолютний і відносний вміст зростає. У водах підвищеної мінералізації іони хлору за кількісним вмістом займають перше або друге місце. Домінуючого значення вони набувають, як правило, у високомінералізованих водах і розсолах. Морська вода, розсоли глибинних підземних горизонтів і ропа більшості озер відносяться до хлоридного класу.

Причини вільної міграції іонів хлору наступні: 1) у хлора практично відсутній бар'єр розчинності, тому що з головними катіонами він утворює досить розчинні сполуки: NaCl — 360 г/дм³; MgCl₂ — 545 г/дм³, CaCl₂ — 745 г/дм³ (у дистильованій воді при нормальних

умовах); 2) для іонів хлору не існує і біохімічного бар'єра, тому що рослини та мікроорганізми їх не споживають, а тварини хоча й використовують (у вигляді NaCl), але не зв'язують, а виділяють разом з екскрементами; 3) хлор мігрує в розчинах різної концентрації (аж до міцних розсолів) у вигляді вільного іона Cl⁻; 4) елемент належить до числа іонів, що гідратуються, тобто він розупорядковує структуру води, знижуючи структурний тиск розчину. Необхідно підкреслити, що вирішальними у вільній міграції іонів хлору є два перших фактори (відсутність бар'єрів розчинності і біохімічного). Інші фактори лише підсилюють дію двох перших.

У земній корі кількість хлору становить 0,017 % (за А. Виноградовим). Головним джерелом іонів хлору в природних водах є галіт. Хлор також надходить у воду при вивітрюванні магматичних порід, в результаті глибинного тепломасопереносу включно з вулканічною діяльністю. У гірських породах хлор може знаходитись у складі мінералів – хлоропатиту Ca₅(PO₄)₃Cl, содаліту 3NaAlSi₃O₈NaCl, у складі газово-рідинних включень у мінералах, а також у розсіяному стані, входячи в кристалічні ґратки силікатів у аніонній формі. Важливим джерелом іонів хлору у підземних водах є також атмосферні опади, що містять певну його кількість. У посушливих районах іони хлору утворюються при розчиненні солончаків. Нарешті, одним із потужних джерел хлор-іону (особливо для ґрунтових вод) є побутове, сільськогосподарське та промислове забруднення.

Сульфатні іони також мають гарну рухливість у водному середовищі, трохи поступаючись у цьому хлоридним. Колоїди ґрунтів майже не затримують SO₄²⁻, і тільки у вологих тропіках можливо адсорбування цього іона позитивно зарядженими гідроокислами заліза і алюмінію. Вміст SO₄²⁻ у природних водах лімітується присутністю в них іонів Ca²⁺, які утворюють з іонами SO₄²⁻ порівняно мало розчинний CaSO₄. При невисокому вмісті Ca²⁺, у мінералізованих водах спостерігаються концентрації SO₄²⁻, що виражаються десятками грамів на кілограм води. При відсутності кисню (в анаеробному середовищі) сульфатні іони стають нестійкими і відновлюються до сірководню. Основна роль у цьому процесі належить сульфатредуючим бактеріям, що розвиваються при наявності органічної речовини. Схематично відновлення сульфатів відбувається за схемою:



де Q - кількість тепла, ккал.

В результаті десульфатизації, підземні води збагачуються H₂S і CO₂. В них знижується вміст SO₄²⁻ і з'являється сода. При цьому другий тип перетворюється в перший. Якщо десульфатизації піддаються сульфатні кальцієві води, то сода, вочевидь, не утворюється.

Через те, що сірка входить як до складу білків так і багатьох інших органічних сполук, вона захоплюється живою речовиною. Рослини засвоюють її у формі SO₄²⁻. З цим і пов'язане біогенне накопичення елемента у гумусовому горизонті ґрунтів. Таким чином, деякі процеси затримують накопичення іонів SO₄²⁻ у природних водах

Сульфатний іон є одним з найважливіших у природних водах. Поверхневі й підземні води неглибоких горизонтів майже завжди містять сульфати. На більших глибинах, у закритих геологічних структурах, нерідко залягають безсульфатні води. В основному безсульфатні (або майже безсульфатні) води, що характеризуються високою мінералізацією, розповсюджені переважно у районах нафтових родовищ. У слабкомінералізованих водах сульфатні іони звичайно поступаються своєю першістю гідрокарбонатним. Помірномінералізовані води артезіанських басейнів найчастіше мають змішаний аніонний склад.

Основним джерелом сульфатів у підземній гідросфері є різні осадові породи, до складу яких входять гіпс та ангідрит. Важливу роль у збагаченні вод іонами SO₄²⁻ відіграють процеси окислення сульфідів, що широко розповсюджені у земній корі. Слід зазначити, що у ході процесів окислення різко знижується рН середовища (з 6,9 до 2,9).

Значна кількість сульфідів і особливо H₂S виділяється при вулканічних виверженнях та окислюється до SO₄²⁻. Низькі концентрації іонів SO₄²⁻ можуть обумовлюватися надходженням сульфатів з дощовими водами. У пустельних умовах поверхневі та ґрунтові води збагачуються сульфатами в процесі вилуження солончаків, що містять окрім галіту, гіпс

і мірабільіту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$). Для якоїсь кількості сульфатів джерелом є промислові і побутові відходи.

Характерними ознаками водної міграції іону SO_4^{2-} є: 1) існування чітко вираженого лужного бар'єру, на якому різко зменшується розчинність CaSO_4 ; 2) наявність біохімічного бар'єру, що утворюється за рахунок відновлення сульфатів до H_2S сульфатредуючими мікроорганізмами в умовах анаеробного середовища у присутності органічних сполук (наприклад вуглеводнів); 3) схильність іону SO_4^{2-} зі зростанням мінералізації води до утворення іонних пар, що також зменшує концентрацію іонів SO_4^{2-} у розчині; 4) можливість позитивної гідратації іонів SO_4^{2-} , що не лише підвищує позитивний тиск розчину, а і збільшує міграційну здатність останніх у приповерхневих зонах.

Гідрокарбонатний і карбонатний іони є найважливішими складовими природних вод. Обидва іони, що є похідними від вугільної кислоти, перебувають у розчині в певних кількісних відносинах між собою і з вугільною кислотою:



Зміна вмісту одного з членів цієї рівноваги спричиняє зміну кількості іншого. Ці іони утворюють карбонатну систему хімічної рівноваги, що має велике значення у природних водах. Вміст HCO_3^- , CO_3^{2-} і H_2CO_3 залежить від рН, а саме співвідношення форм карбонатної рівноваги визначає у природних водах величину рН.

При $\text{pH} < 5$ концентрація гідрокарбонатних іонів практично дорівнює нулю. У нейтральних і лужних водах переважають гідрокарбонатні іони. Карбонатні іони з'являються у водах при $\text{pH} > 7$, а у сильно лужних водах вони стають домінуючими. Таким чином, за присутністю тієї або іншої форми вугільної кислоти можна судити про величину рН вод.

Гідрокарбонатні іони зустрічаються у всіх природних водах, окрім кислих. Вони, як правило, домінують у водах низької і досить часто – помірної мінералізації. Прісні води переважно відносяться до гідрокарбонатного класу. Накопичення у водах іонів HCO_3^- лімітується присутністю кальцію, що утворить із HCO_3^- слабозчинну сіль. У природних водах при перевазі Ca^{2+} високого вмісту іонів HCO_3^- не спостерігається. У ріках і озерах HCO_3^- не перевищує значення 250 мг/дм^3 . У підземних водах при наявності великої кількості двоокису вуглецю ($\text{CO}_2 > 300 \text{ мг/дм}^3$) концентрація HCO_3^- значно підвищується.

Іони CO_3^{2-} зустрічаються у природних водах порівняно рідко. Через дуже низьку розчинність карбонатів кальцію та магнію вміст CO_3^{2-} рідко перевищує кілька міліграмів на літр. Однак у природі відомі води в яких вміст CO_3^{2-} і HCO_3^- виражається грамами і навіть десятками грамів на кілограм. Це так звані «содові води». В них карбонатні і гідрокарбонатні іони асоціюються з іонами натрію (причому кальцію та магнію у подібних водах мало). Міграція HCO_3^- у глибинних умовах різко погіршується через зменшення розчинності гідрокарбонатів кальцію та магнію при збільшенні температури. При 100°C розчинність цих солей падає до нуля.

Вважається загально визнаним, що джерелом HCO_3^- і CO_3^{2-} слугують різні карбонатні породи (вапняки, доломіти, мергелі й ін.) і карбонатний цемент багатьох осадових порід.

Думки про походження CO_2 розходяться. Деякі дослідники вважають, що CO_2 надходить із повітря. Однак у повітрі утримується всього $0,03 \%$ CO_2 за об'ємом. У дійсності ж карбонатна жорсткість природних вод може бути в кілька разів більшою, що відповідає високому вмісту вапна, розчиненого у воді. Одним із джерел двоокису вуглецю у підземних водах є атмосферне і підземне повітря. Внаслідок мікробіологічних процесів вміст CO_2 може збільшуватися у багато разів.

Іншим важливим джерелом CO_2 у підземній гідросфері є процеси метаморфізму у глибинних зонах літосфери звідки двоокис вуглецю по газогідродинамічно відкритих розломах мігрує до земної поверхні у загальному флюїдному потоці. Нижче зони вільного водообміну саме метаморфогенний CO_2 складає більшу частину цього газу.

Розглядаючи процеси міграції гідрокарбонатного і карбонатного іонів слід зазначити наступне: 1) рухливість у воді HCO_3^- та CO_2 різко гальмується на лужному бар'єрі; 2) вплив біохімічного бар'єру на поведінку гідрокарбонатного й карбонатного іонів визначається залежністю останніх від CO_2 - зсув карбонатної рівноваги в той або інший бік відповідно збільшує або зменшує вміст цих іонів; 3) схильність іонів HCO_3^- та CO_2 до утворення іонних

пар зі збільшенням величини мінералізації розчину знижує концентрацію цих іонів; 4) обидва компоненти природних вод належать до числа іонів, що позитивно гідратуються і підвищують структурний тиск розчину. Внаслідок цього, так само як і сульфатний іон, вони найвільніше мігрують у поверхневих та приповерхніх водах. В той же час умови для знаходження цих іонів у глибоких водоносних горизонтах не є сприятливими.

В цілому необхідно підкреслити, що, подібно до хлору та сульфат-іону особливості водної міграції гідрокарбонатного і карбонатного іонів визначаються, головним чином, наявністю бар'єрів – розчинності та біохімічного.

Іони натрію за поширеністю серед катіонів стоять на першому місці. Всі солі елемента мають високу розчинність. Тому його міграційні можливості досить широкі. У цьому він поступається тільки іону хлору, тому що може вступати в обмінні реакції з поглиненим комплексом порід і таким чином виводитися з розчину.

У водах з низькою мінералізацією іони Na^+ найчастіше посідають третє місце за концентрацією, хоча в корі вивітрювання вивержених порід нерідко зустрічаються слабкомінералізовані води натрієвої групи. З підвищенням мінералізації вміст катіону Na^+ збільшується і вже у водах, що мають мінералізацію кілька грамів на літр, у більшості випадків він стає домінуючим катіоном. У морській воді іони Na^+ становлять близько 84 % маси всіх катіонів. Кількість їх у розсолах виражається декількома десятками грамів на кілограм.

Більша частина іонів Na^+ урівноважується іонами Cl^- , утворюючи з ними досить рухливе й стійке з'єднання, що з достатньою швидкістю мігрує в розчині. Менша, але все-таки значна частина Na^+ мігрує у формі сірчаноокислих солей і ще менша – у формі нестійких вуглекислих солей.

У земній корі вміст Na^+ становить 2,5 %. Більша частина його атомів входить до складу різних силікатів. Одним із джерел появи Na^+ у водах є продукти вивітрювання вивержених порід - алюмосилікатів (альбіт, плагіоклаз, нефелін і ін.). Іншим важливим джерелом Na^+ у водах слугують відклади його солей (головним чином кам'яної солі) і його сполуки, що розсіяні в породах (галіт, мірабіліт та ін.). Як одновалентний іон, натрій витісняється з поглиненого комплексу порід двовалентними іонами кальцію й магнію, що сприяє накопиченню його в підземних водах. Певна частина натрію надходить у водоносні горизонти верхньої частини літосфери разом з глибинними хлоридно-натрієвими розчинами, вертикальне розвантаження яких відбувається по зонах розломів.

Характер міграції іонів натрію можна пояснити наступними факторами: 1) у іонів натрію практично відсутній бар'єр розчинності, оскільки з головними аніонами вони утворюють солі, розчинність яких становить: Na_2CO_3 — 215 г/дм³, Na_2SO_4 — 194 г/дм³, NaCl — 360 г/дм³ (у дистильованій воді при нормальних умовах). Лише в області міцних розсолів, коли досягається межа розчинності хлориду кальцію, натрій поступається першим місцем кальцію, оскільки розчинність CaCl_2 дорівнює 745 г/дм³; 2) сорбційний бар'єр у натрію не грає помітної ролі, тому що енергія поглинання натрію загалом невелика; 3) біохімічний бар'єр у натрію також не має великого значення, через те, що, подібно хлору, він не затримується живими організмами; 4) схильність до утворення іонних пар у натрію є вираженою лише при високих концентраціях розчину, що не перешкоджає його міграції у вигляді іона Na^+ у широкому діапазоні зміни мінералізації природних вод (окрім дуже міцних розсолів); 5) натрій належить до числа позитивно гідратизованих іонів, але енергія гідратації його є малою. Оскільки при підвищених і високих концентраціях природних вод він мігрує разом із хлором (який є негативно гідратизованим іоном), сумарний ефект гідратації цієї пари виявляється негативним з усіма наслідками, що впливають звідси.

Таким чином, натрій характеризується вільною міграцією у широкому діапазоні концентрацій природних водних розчинів, що визначається майже повною відсутністю для нього геохімічних бар'єрів. Поява бар'єра розчинності в області дуже міцних розсолів відразу ж позначається на зниженні відносної ролі елемента у хімічному складі води. Всі інші фактори справляють лише додаткову дію на поведінку натрію, не перешкоджаючи його вільній міграції.

Іони калію у порівнянні з іншими мікрокомпонентами мають відносно невеликі вмісти у підземних водах. Калій за хімічними властивостями і величиною вмісту в земній корі - аналог натрію. Більша частина атомів цього елемента в літосфері пов'язана із силікатами (ортоклаз, мікроклін, мусковіт та ін.). Калій як і натрій, утворює легкорозчинні сполуки з головними аніонами (KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3). Кількість калію звичайно становить 4-10 % від вмісту натрію. Найбільший його вміст зафіксований у маломінералізованих водах. Це співвідношення під впливом локальних умов часто порушується. Причина зазначеного явища полягає не в хімічних властивостях, а у слабкій міграційній здатності калію, яка обумовлюється, головним чином, його біологічною активністю. Розчинний калій інтенсивно засвоюється тваринними і рослинними організмами. Окрім того, він входить у кристалічні ґратки вторинних мінералів. Відносна кількість іонів калію в атмосферних опадах є значно вищою ніж в інших видах природних вод. Це пояснюється умовами формування хімічного складу вод в атмосфері.

Концентрація калію у водах звичайно не перевищує 4-5 г/дм³, частіше – 1 г/дм³ і становить 4-10 % від вмісту натрію.

Особливості поведінки калію можна пояснити в такий спосіб: 1) калій має чітко виражений біохімічний бар'єр, тому що досить інтенсивно споживається і зв'язується живою речовиною (він впливає на фотосинтез, водний, вуглеводневий, азотний і фосфорний обміни, концентрується у листі, а також у насінні і плодах, підсилює водоутримуючу здатність протоплазми, перешкоджаючи зів'яненню рослин). У тварин елемент входить до складу крові, молока, і т.п.; 2) для калію добре вираженим є сорбційний бар'єр - він має порівняно високу енергію поглинання, легко переходить в адсорбований стан, а потім і у кристалічні ґратки глин, в яких міцно зв'язується. Найчастіше калій входить до складу гідролітів.

Роль біохімічного та сорбційного бар'єрів у калію настільки велика, що цілком визначає особливості його міграції, яка іноді ускладнюється в зоні гіпергенезу. Здатність елемента мігрувати в природних водах в будь-яких концентраціях у вигляді вільних іонів обумовлює його широке розповсюдження.

Іони кальцію у підземних водах – одні з найрозповсюдженіших. Кальцій серед лужноземельних металів має найвищий кларк у воді (20,39 %). Його вміст у вапняках, мергелях і деяких інших породах може дорівнювати 40 %. Середній вміст кальцію в живій речовині становить 0,5 мас %. Цей елемент бере активну участь у біологічних процесах. Після смерті організмів кальцій швидко переходить у мінеральну форму і надходить у ґрунт. Тому ґрунтові розчини, як правило, є кальцієвими. Взагалі кальцій переважає в поглиненому комплексі ґрунтів і порід.

Іони Ca^{2+} часто домінують у катіонному складі слабкомінералізованих вод. Гідрокарбонатні кальцієві води є регіонально поширеними у зоні дренажу. З ростом мінералізації вміст Ca^{2+} у водах швидко зменшується. Це пояснюється порівняно обмеженою розчинністю сірчано-кислих і низькою –вуглекислих солей кальцію. Внаслідок цього при випарному концентруванні природних вод, що має місце в аридних умовах, невпинно виводяться з розчину величезні кількості Ca^{2+} у вигляді $CaSO_4$ і $CaCO_3$. З цієї причини кількість Ca^{2+} у природних водах рідко перевищує 1 г/дм³. Тільки у глибинних хлоридних кальцієвих розсолах вміст Ca^{2+} виражається десятками грамів на кілограм.

Одним з важливих джерел Ca^{2+} у природних водах є вапняки, доломіти та вапняковий цемент гірських порід, які розчиняються у воді за наступною схемою:



Значні кількості кальцію переходять у воду за рахунок розчинення гіпсу, широко розповсюдженого в земній корі. Іони Ca^{2+} вивільняються і надходять у воду в процесі вивітрювання кальційутримуючих силікатів. Це досить розповсюджене джерело збагачення природних вод кальцієм. Нарешті, джерелами кальцію можуть бути реакції катіонного обміну та атмосферні опади.

Серед основних причин, що обумовлюють поведінку кальцію у природних водах, можуть бути названі наступні: 1) добре виражений бар'єр розчинності (карбонатний і сульфатний), у зв'язку з чим він є рухливим лише у слабких розчинах. Однак його рухливість різко зростає в розсолах, коли вміст карбонатного і сульфатного іонів є мінімальним; 2)

наявність сорбційного бар'єру, що характеризується високою енергією поглинання та інтенсивною сорбованістю негативно зарядженими колоїдами гірських порід; 3) виражений біохімічний бар'єр – елемент є головним компонентом живої речовини, бере участь в азотному та вуглеводневому обміні рослин, входить у тканини і органи вищих рослин, грає винятково важливу роль у будові кістяка тварин і людини; 4) схильність до утворення іонних пар зі зростанням мінералізації розчину, що знижує концентрацію іонів Ca^{2+} ; 5) приналежність елемента до позитивно гідратизованих іонів, що ускладнює міграцію кальцію підвищуючи структурний тиск розчину. Однак коли кальцій перебуває у воді разом із хлором, то сумарний ефект гідратації може бути залежним лише від особливостей поведінки останнього.

Всі перераховані фактори обумовлюють ускладнення міграції кальцію у зоні вільного водообміну. На більших глибинах головний фактор, що визначає досить вільну міграцію кальцію, - відсутність бар'єра розчинності.

Іони магнію за своїми хімічними властивостями є близькими до іонів кальцію. Але міграція цих елементів протікає по-різному. Біологічна активність у магнію виражена гірше, ніж у кальцію. У поглиненому комплексі порід магній зв'язується слабше, ніж кальцій. Цей елемент входить до складу численних вторинних силікатів.

Хоча іони Mg^{2+} присутні майже у всіх природних водах, проте дуже рідко зустрічаються води, у яких магній домінує. Звичайно ж у маломінералізованих водах переважає кальцій, у сильномінералізованих - натрій. Однак краща розчинність сульфату та гідрокарбонату магнію у порівнянні з CaSO_4 та $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ сприяє концентруванню Mg^{2+} у природних водах.

У мінералізованих водах вміст магнію доходить до декількох грамів, а у розсолах – до десятків грамів на кілограм. У природних водах гідрокарбонатного класу із загальною мінералізацією до $0,5 \text{ г/дм}^3$ співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ коливається у більшості випадків від 4 до 2. З підвищенням мінералізації до 1 г/дм^3 величина $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ змінюється в інтервалі від 2 до 1, а при подальшому збільшенні мінералізації концентрації магнію здебільшого переважають над вмістом кальцію. У водах вивержених порід спостерігається більш широка розбіжність у співвідношеннях кальцію та магнію.

Іони Mg^{2+} надходять у підземні води переважно при розчиненні доломітів, мергелів або продуктів вивітрювання основних (габро), ультраосновних (дуніт, перидотит) та інших порід. У водах, що формуються в перерахованих породах, навіть на низьких стадіях мінералізації іони Mg^{2+} посідають перше місце в катіонному складі або розділяють першість з іонами Ca^{2+} .

Причини особливої поведінки магнію полягають у наступному: 1) здатності до формування вторинних мінералів - магнієвих силікатів, доломітів та ін., оскільки він утворює енергетично досконалі будови - кристалічні ґратки з мінімумом вільної енергії; 2) великому значенні біохімічного бар'єру - магній поглинають і засвоюють рослинні організми, тому що він бере участь у фотосинтезі, впливає на фосфорний і білковий обміни і та ін.; 3) існуванні сорбційного бар'єру, який перешкоджає вільній міграції магнію, оскільки він має порівняно високу енергію поглинання; 4) схильності елемента до утворення іонних пар зі збільшенням концентрації розчину; 5) позитивній гідратизованості магнію іону з високою енергією гідратації, внаслідок чого різко підвищується структурний тиск розчину і ускладнюється збереження значних кількостей елемента у вигляді Mg^{2+} в глибоких водоносних горизонтах.

Всі перераховані фактори гальмують рухливість магнію у водному середовищі і в цілому визначають його досить низький рівень міграції.

Мікрокомпоненти. Більша частина хімічних елементів у підземних водах знаходиться у незначних кількостях (міліграмах, мікрограмах та долях мікрограма у 1 дм^3). Ці елементи не визначають хімічного типу води і носять назву мікрокомпонентів (мікроелементів). До числа мікрокомпонентів відносять бром, йод, фтор, бор, літій, рубідій, стронцій, барій, миш'як, молібден, мідь, кобальт, нікель, радіоактивні елементи, золото та ін. Число їх з поглибленням наших знань про хімічний склад природних вод постійно поповнюється.

Вивчення мікрокомпонентів у підземних водах становить неабиякий інтерес як у теоретичному відношенні, так і для вирішення багатьох практичних питань. Вони досліджуються при гідрогеохімічних пошуках родовищ корисних копалин, пошуках мінеральних і промислових вод, джерел питного водопостачання та ін.. Широко вивчаються мікроелементи при еколого-гідрогеохімічних дослідженнях.

Так, для мінеральних лікувальних вод специфічними мікрокомпонентами, що здійснюють бальнеологічний вплив на організм людини є: залізо, миш'як, бром, бор, йод, фтор. У промислових водах вивчають йод, бром, бор, літій, рубідій, ванадій. У підземних водах районів рудних родовищ в якості гідрогеохімічних показників використовують цинк, мідь, срібло, золото, кадмій, ртуть, миш'як, селен, ванадій, уран, нікель, кобальт та ін.. В процесі еколого-гідрогеохімічних досліджень особливої уваги заслуговують важкі метали (ртуть, мідь, цинк), азотисті сполуки (нітрит-іон, нітрат-іон, іон-амонію), радіоактивні елементи (уран, радій, радон), а також загальна мінералізація вод.

Мікрокомпоненти мають важливе значення і при оцінці підземних вод, що використовуються для питного водопостачання.

Надходження мікрокомпонентів у підземні води пов'язане з різними – як ендегенними так і екзогенними процесами. Деякі з них мають ювенільний генезис і є продуктами фізико-хімічних перетворень у мантиї. Інші надходять з корових магматичних вогнищ. А переважна більшість пов'язана з процесами катагенезу і метаморфізму порід, реакціями обміну у природних геохімічних системах, а також з антропогенними забрудненнями підземної гідросфери.

Багато з мікрокомпонентів підземних вод є біологічно активними. Тому іноді мала кількість або навпаки – їхній надлишок у природних водах викликають у людей і тварин різні захворювання, що носять назву ендемії. Наприклад: ендемічний зоб виникає у місцевостях, де у воді спостерігається різкий дефіцит йоду. Нестача у питних водах фтору викликає захворювання зубів – карієс, а його надлишок – флюороз. Поширення подагри у людей пов'язане з високими концентраціями у воді молібдену і т. ін..

Форми знаходження мікрокомпонентів у розчині є різноманітними. Останні можуть бути присутніми у природних водах у вигляді вільних іонів, недиссоційованих (CuSO_4) та напівдиссоційованих (CuCl_2^+) молекул, комплексних сполук, колоїдів, та суспензій.

Оскільки вміст мікрокомпонентів у природних водах у більшості випадків є дуже низьким, (набагато нижчий за 1 мг/дм^3), то для зручності їхні концентрації іноді виражають у мікрограмах на дм^3 ($1 \text{ мкг} = 0,001 \text{ мг}$).

Загальною причиною незначних концентрацій мікрокомпонентів у підземних водах є не лише їхня мала поширеність у природі, а й слабка міграційна здатність. Існує цілий ряд факторів, що перешкоджають накопиченню та міграції мікрокомпонентів у водному середовищі. До числа таких відносять, зокрема, присутність у розчинах аніонів OH^- , CO_3^{2-} , іноді H_2PO_4^- і HS^- та ін. Катіони важких металів утворюють з цими аніонами слабкорозчинні сполуки. Особливо великого значення набуває присутність іонів OH^- (тому, що більшість гідроокислів металів мають найнижчу розчинність). Іншими важливими факторами, що обмежують рухливість мікроелементів у водному середовищі міграції є адсорбція глинистою речовиною і біомасою.

Розглянемо геохімічні особливості деяких мікрокомпонентів у підземних водах.

Бром – типовий аніоногенний елемент підгрупи галогенів. У підземних водах він зустрічається як аніон Br^- так і у вигляді різних комплексних сполук з металами. Встановлено здатність брома утворювати з йодом і хлором комплекси типу полігалогенідів, які відрізняються високою активністю. Міграція елемента відбувається і у пароподібному стані.

Бром характеризується високим ступенем розчинності своїх солей. У гірських породах земної кори його вміст коливається від $5 \cdot 10^{-5}$ (в ультраосновних породах) до $8 \cdot 10^{-4}$ (у глинистих і сланцевих породах). Середній вміст Br у земній корі – $2,1 \cdot 10^{-4}\%$.

Найбільші кількості бромів – у розсолах древніх галогенних формацій. Саме тому геохімічна історія накопичення бромів у підземних водах часто є пов'язаною з процесами галогенезу.

Прісні води відрізняються, як правило, найнижчими кількостями бром, що коливаються від 0,001 до 0,2 мг/дм³. Порівняно багато бром у мінеральних джерелах (до 10-50 мг/дм³) і у водах деяких солоних озер. Але максимальні кількості елемента виявлено у розсолах нафтових родовищ (нафтових водах) – більше 200 мг/дм³. Води з високим вмістом бром (більше 250 мг/дм³) вважаються промисловими.

Мінерали, що вміщують бром, зустрічаються у природних умовах дуже рідко. Серед них: бромаргірит - AgBr, йодоброміт - Ag(Br·J·Cl), емболіт - Ag(Cl·Br) та бромистий амоній - NH₄Br.

Надходження бром у підземні води відбувається при контактуванні останніх з седиментогенними захованими водами, в процесі вилуження галогенних товщ та за рахунок глибинного флюїдного масопереносу. Але основним джерелом бром є океан (де елемент має лише ювенільне походження). Кількість його в океанічній воді становить 6,6·10⁻³%. При цьому величина Cl/Br дорівнює 293-300.

Спостерігається закономірність, що полягає у збільшенні концентрацій бром у водах з більшою мінералізацією.

Бром відіграє величезну роль у житті людини, оскільки він регулює вищу нервову діяльність.

У лікувальних бромних мінеральних водах вміст елемента перевищує 25 мг/дм³.

Йод – аніоногенний елемент підгрупи галогенів з яскраво вираженими літофільними властивостями.

Надходження його у підземні води здебільшого відбувається за рахунок вилучення з уміщуючих порід, збагачених органічною речовиною. Проте існує думка, згідно з якою вільний йод надходить в гідросферу з вогнищ глибинної генерації.

Кларк йоду у земній корі дорівнює 4·10⁻⁵%. Вміст елемента у різних природних водах коливається у широких межах (%):

Атмосферні опади - 8,2·10⁻⁸.

Морські води – 5,0·10⁻⁶

Грунтові води - n·10⁻⁵ - n·10⁻³

Аналогічно бром, йод у великих кількостях присутній у водах нафтових (газових)

Річкові води – 2,0·10⁻⁷

Мулові води – 1,0·10⁻⁶

Глибокі підземні води - n·10⁻⁵ - n·10⁻²

родовищ.

Основним джерелом йоду у природних водах є океан, де вміст його складає 5·10⁻⁶%. З океанічної води він надходить у підземну гідросферу двома шляхами: 1) через водорості, губки, корали та інші організми, що активно концентрують йод (при їхньому відмиранні елемент може вилуговуватись водами з осадових порід, багатих на органіку; 2) в процесі випадіння атмосферних опадів, що випарилися з морської води. При цьому йод досить легко адсорбується органічними речовинами та колоїдами ґрунтів, внаслідок чого в ґрунтах його у 20-30 разів більше ніж у материнських породах.

Водна міграція йоду в основному визначається високою розчинністю його солей і майже повною відсутністю біохімічного бар'єра. Внаслідок цього зі збільшенням мінералізації води відносний вміст елемента у розчині зростає.

Форми знаходження йоду у воді є різними: молекулярна, іонна (у вигляді йодиду та йодату) і комплексна (з органічною речовиною). Молекулярна та іонна форми знаходження йоду у воді залежать від показника її рН. Молекули J₂ є характерними для кислого середовища, а іони J⁻ + JO₃ для лужного.

Одним з дискусійних питань геохімії йоду є його концентрація у підземних водах до десятків і сотень міліграмів на дм³ коли механізм накопичення елемента при випарюванні морської води не може бути використаний (як, наприклад, для бром). У цьому процесі J⁻ та JO₃⁻ окислюються киснем повітря до J₂, який звітряється (таким шляхом із морських вод щорічно звітряється і розсіюється близько 500 тис. т. йоду).

Йод не може накопичуватися в результаті ювенільних процесів, оскільки він майже відсутній у водах вулканічних областей. Вся вулканічна діяльність Землі дає усього 1,2 тис. т. йоду на рік.

Яким же шляхом йод з органо-мінерального комплексу гірських порід переходить у підземні води? Цей процес може бути пов'язаним з мобілізацією його суб- та надкритичними газорідними сумішами, флюїдами проте значення цього процесу не можна перебільшувати. Слід також враховувати різні форми йоду, що вивільняються з органогенно-мінерального комплексу порід при різних температурах. Є підстави стверджувати, що при температурі до 100-150°C переважають органічні форми виходу елементу з порід, а при більш високих температурах – мінеральні та міцнозв'язані з органічною речовиною.

Йод – хімічний елемент, що є необхідним для тварин і людини. Він, зокрема, входить до складу гормону щитовидної залози - тироксину. Його нестача в організмі призводить до зниження рівня процесів окислення, послаблення вуглеводневого та азотного обмінів, падіння вмісту у крові кальцію та фосфору. В результаті у людей і тварин розвивається захворювання щитовидної залози - "ендемичний зоб", що розповсюджений у районах, де вода і рослинна їжа містять йоду у 1,5-3 рази менше за норму.

Лікувальні мінеральні йодні води при мінералізації 12-15 мг/дм³ вміщують понад 5 мг/дм³ цього елемента.

Видобуток йоду (як і бром) здійснюється з підземних (нафтових) та промислових (морських) вод. В Україні ці елементи видобуваються з води Чорного моря (м. Саки). Концентрація йоду у промислових водах повинна перевищувати 18 мг/дм³.

Фтор - є типовим носієм властивостей аніогенних елементів. В той же час він є універсальним адентом для 8 – електронних елементів – комплексоутворювачів, визначаючи їхню здатність (особливо рідкісних) до водної міграції. Тому його значення у геохімії підземних вод є дуже великим.

Середній вміст фтору у гірських породах 6,6·10⁻²%. Вміст його у підземних водах змінюється від 0,04 мг/дм³ до 10-15 мг/дм³. Останні є верхньою межею оптимальних біохімічних концентрацій у водах і у більшості країн розглядаються як гранично допустимі у питних водах.

За геохімічними властивостями фтор різко відрізняється від інших галогенів. Він є адентом для 8 – електронних елементів-комплексоутворювачів (кальцій, магній, алюміній, бор та ін.). Фтор-комплексні сполуки цих елементів мають відносно високу стійкість, яка збільшується зі зростанням температури.

Властивість фтору бути універсальним адентом визначає широкий спектр геохімічних умов його переходу в воду в системі «порода-вода».

У підземні води фтор надходить як по зонах глибинних розломів разом з іншими ендогенними елементами, так і з уміщуючих порід. Як сильний ліганд він утворює стійкі комплексні сполуки; AlF₂²⁺, AlF₃⁰, FeF₂⁺, FeF₃⁰, SiF₂²⁺, MnF²⁺, та ін.. У високомінералізованих хлоридних натрієвих водах особливого значення набувають його сполуки з бромом (BF(OH)⁻), з яким фтор пов'язаний генетично. В умовах глибинного гіпогенезу у термальних водах звичайно присутні і фторводневі комплексні сполуки типу HF⁰.

Фторвміщуючі мінерали присутні у більшості рудних родовищ, тому елемент є майже постійним компонентом ореольних вод.

Фтор відіграє дуже велику роль у життєдіяльності людини. При його невисокій концентрації у природних водах (>1,5 мг/дм³) розвивається хвороба зубів – карієс. Це захворювання є характерним для районів з вологим кліматом, сильновилуженими ґрунтами та маломінералізованими водами. Надлишкова кількість фтору у воді (>1,5 мг/дм³) також може викликати захворювання зубів - флюороз, що вражає як людей так і тварин. Флюороз характерний для районів проявів вулканізму, а також на території з флюоритовою мінералізацією в породах.

Бор. Присутній у підземних водах здебільшого у незначних кількостях. У прісних підземних водах вміст бора становить тисячні або десятитисячні частки міліграма на дм³. У морській воді кількість бора дорівнює 1,5-4,4 мг/дм³. Значні вмісти елементу 100-150 мг/дм³ встановлено у ропі багатьох соляних озер (100-150 мг/дм³). Високими концентраціями бора відрізняються вулканічні води та води нафтових родовищ (100-300 мг/дм³ і більше).

Джерелами бору у підземних водах можуть бути різні мінерали, а також глибинні флюїди, що надходять по тектонічно активних зонах земної кори. В останньому випадку елемент може мати як ювенільне, так і матаморфогенне походження.

Бор – типовий елемент ореольних вод різних гідротермальних родовищ – рідкіснометалевих, ртутних, мідноколчеданних, флюоритових та ін.. Він характеризується високою рухливістю у підземних водах, утворюючи досить великі ореоли розсіювання. У слабкокислих, нейтральних та слабколужних водах (рН 6-8) основною формою знаходження бору (94-99 %) є молекули ортоборної кислоти (H_3BO_3). При рН більше 10 підвищується роль аніоногенного комплексу $H_2BO_3^-$. Інші комплекси (HCO_3^{2-} , BO_3^{2-}) мають підпорядковане значення.

За наявності у підземних водах фтору часто утворюються борфторні комплекси, (BF_4^-) які є характерними для кислих вод. Утворення катіонних комплексів для бору не властиве. За даними досліджень газиво-рідинних включень у мінеральних гідротермального генезису, бор в них вміщується у формі аніоногенного комплексу BO_3^{3-} . Елемент також часто утворює комплекси з органічними адендами.

Бор відіграє важливу роль у життєдіяльності тварин і рослин. Надлишок його у воді викликає борні токсикози, що супроводжуються захворюваннями шлунково-кишкового тракту, легенів, мозку. Елемент впливає на процеси фотосинтезу, що спричинені як дефіцитом, так і надлишком бору.

Цинк – катіоногенний халькофільний елемент підгрупи металів. У геологічному середовищі він пов'язаний з помірно кислими гранітоїдами. Мінерали цинку – сульфід, сульфат, окис, карбонат, фосфат, силікат та ін. Найчастіше цинк зустрічається у гідротермальних поліметалевих родовищах в асоціації з Pb, Cu, Cd, Ag, As, Sb, Ni, Mo, Co, Ba. Основний мінерал цинку – сфалерит (ZnS).

Цинк – один з найрозповсюдженіших мікроелементів підземних вод. У слабкокислих (рН 5-6,5) гідрокарбонатно-сульфатних водах він знаходиться переважно у вигляді катіонів $ZnHCO_3^+$ і нейтральних сульфатних комплексів - $ZnSO_4$. Незначна кількість елемента присутня у воді у вигляді простого іона Zn^{2+} . У лужних гідрокарбонатно-натрієвих водах (рН 8-9,5) міграція елемента здійснюється у вигляді комплексів $ZnOH^+$ та $ZnHCO_3^+$.

У високомінералізованих водах і розсолах хлоридного натрієвого складу, що мають велику іонну силу, міграція цинку визначається наявністю таких комплексів: $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnBr^+$, ZnF^+ . У нейтральних водах гідрокарбонатного складу елемент здійснює міграцію у вигляді Zn^{2+} , $ZnCO_3^+$ та $ZnHCO_3^+$. Елемент властивий ореольним водам різних рудних родовищ.

Основними осадителями цинку на шляху водної міграції є карбонати кальцію, сірководень і сорбенти - гідрати окису заліза, двоокис марганцю та тонкодисперсні глинисті мінерали, що утворюють відповідні гідрогеохімічні бар'єри.

Цинк є необхідним рослинам і тваринам. У рослинах елемент приймає участь у вуглеводневому і білковому обміні, сприяє заплідненню і росту насіння, прискорює фотосинтез та ін. У тваринних організмах він, наприклад, входить до складу ферменту, що регулює роботу дихальної системи.

Свинець - так само як і цинк є катіоногенним елементом і разом з ним входить до мінеральної асоціації, що має назву «поліметали».

Так само як і цинк свинець часто є генетично пов'язаним з помірно кислими гранітоїдами. Асоціює у природі з Cu, Cd, As, Sb, Ni, Mo, Co, Zn та ін. Утворює різноманітні мінерали, найпоширенішими з яких є галеніт (PbS).

Розчинність свинцю у воді досить низька. Тому на відміну від цинку, його гідрогеохімічні ореоли мають невеликі розміри і часто невисоку контрастність. Найрозчиннішими солями елемента є $PbSO_4$ (42 мг/л) і $PbSO_3$ (1,1 мг/л).

Форми водної міграції свинцю великою мірою визначаються умовами рН-Eh середовища. У зоні гіпергенезу при рН < 6 і значних коливаннях Eh елемент здебільшого перебуває у вигляді двовалентного катіона. При рН > 8 він утворює комплекси – $HPbO_2^-$ і PbO_2^{2-} , а також PbO_2 і $Pb(OH)_2$. Міграція свинцю може здійснюватися в колоїдній та газовій формах.

Свинець, не зважаючи на низьку міграційну спроможність, є типовим елементом ореольних вод різних рудних родовищ. Дальність його водної міграції не перевищує 500-600 м від рудного тіла.

Свинець є досить токсичним елементом. Тому його вміст у питних водах не повинний перевищувати 0,1 мг/дм³. У людей і тварин елемент викликає склероз, захворювання нервової системи та ін..

Миш'як належить до амфотерних елементів з перевагою металоїдних властивостей. Елемент зустрічається як у самородному вигляді, так і у різних мінеральних утвореннях. Найпоширеніший з мінералів миш'яку – арсенопірит (FeAsS).

Миш'як є досить рухливим у підземних водах. Міграція його відбувається як у формі колоїдів, так і у вигляді розчинних комплексних сполук. Останні відіграють важливу роль у водній міграції елемента. Вони представлені головним чином комплексними аніонами миш'якової (H₂AsO₃) та миш'яквистої (H₃AsO₄) кислот, наприклад: H₂AsO₄, H₃AsO₃⁰, Me(AsF₆), а також галоїдними - Me₂(AsF₇), Me(AsCl₄) та деякими іншими комплексами. У вуглекислих водах елемента міграція може здійснюватися у газоподібній формі.

Найкраще миш'як мігрує у лужних гідрокарбонатно-(хлоридно)-натрієвих та хлоридно-натрієвих водах. В них його перенос відбувається у вигляді легкорозчинних комплексних сполук із хлором, фтором і бромом. У розсолах вилуження галогенних відкладів, рух яких часто відбувається в умовах соляного карсту, можливою є міграція миш'яку в одній з найрухливіших в умовах гіпергенезу форм – колоїдній.

Геохімічними бар'єрами, що обмежують міграцію миш'яку у окислювальних умовах зони гіпергенезу є позитивно заряджені колоїди ґрунтів, гідроокисли заліза та органічні сполуки. В умовах гіпергенезу основним осаджувачем елемента є сірководень при взаємодії з яким миш'як утворює важкорозчинні сполуки (аурипігмент).

Миш'як є отрутою. Його підвищені концентрації в організмі викликають параліч і смерть. Проте мінеральні миш'якові води (з концентрацією миш'яку до 0,7 мг/дм³) використовують при лікуванні захворювань шкіри.

Ртуть – катіоногенний елемент, що належить до важких металів. У природних умовах мінерали ртуті основними серед яких є кіновар – HgS, мають гідротермальне походження. Зустрічається елемент також у рідинній (самородна ртуть) і пароподібній формах.

В межах ртутних і ртутно-сурм'яних родовищ ртуть утворює геохімічні асоціації з As, Sb, В, F, Zn та ін. елементами. Через слабку розчинність ртутних мінералів елемент є пасивним мігрантом у водному середовищі. Розміри водних ореолів розсіювання ртуті не перевищують 100-300 м.

Перенос ртуті у підземній гідросфері здійснюється, в основному, у лужних розчинах, з якими пов'язане і формування більшості її родовищ. Присутність у підземних водах іонів HCO₃⁻, CO₃²⁻, Na⁺, OH⁻ забезпечує підтримку лужності розчину і збереження рухливості у ньому ртуті, легкорозчинні комплекси якої утворюються, в основному, за рахунок взаємодії з аніонами SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻, J⁻, та OH⁻. Присутність сірководню, звичайно обумовлює формування потужного геохімічного бар'єру, на якому відбувається випадіння елемента з розчину.

У кислих та слабкокислих водах (рН 4-6,5) міграція елемента відбувається у вигляді обмеженої кількості комплексних сполук: HgCl⁰₂, HgS₂H⁻, Hg(SH)₂, і не відрізняється інтенсивністю. З підвищенням лужності (до рН 7,4-7,6) у водах з'являються різноманітні галоїдні – HgCl⁰₂, HgCl₃⁻, HgCl₄²⁻, HJ⁺, HgF₂⁰, HgBr⁺ гідроксильні - Hg(OH)⁺, Hg(OH)⁰₂, тіосульфатні – Hg(HS)₃⁻, HgS₂²⁻, HgS₂H та інші комплекси. У вигляді простого катіона – елемент переноситься в газоподібному стані.

Ртуть є одним із найшкідливіших для організму людини і тварин елементом. Високі концентрації її спричиняють ракові захворювання, хвороби крові, серця, нирок, розлади нервової системи.

Золото. Середній вміст золота в земній корі 5-10⁻⁷ %. У магматичному процесі воно асоціює з телуром, селеном, сріблом, сіркою, міддю, вісмутом, миш'яком та вольфрамом.

Незважаючи на великий інтерес до питань розчинності і переносу золота в гідротермальних (гіпогенних) і гіпергенних розчинах, форми його міграції вивчено недостатньо.

Експериментальні дослідження вказують на перехід золота у розчинну форму лише під дією сильних кислот і окислювачів у далеких від природних умов концентраціях.

Про міграційну активність золота поблизу проявів гідротермальної мінералізації можна судити за розмірами його первинних ореолів, що, як правило, не перевищують десятків метрів.

Характерною рисою водної міграції золота є його легка відновлювальність і схильність до комплексоутворення.

У слабколужних ($\text{pH} > 7,2$) хлоридних натрієвих водах з високою мінералізацією (в тому числі і у морській воді) золото найчастіше присутнє у вигляді комплексного хлоридного аніона AuCl_4^- . Не виключено, що міграція елемента може відбуватися тут також у вигляді простих катіонів, тіосульфатних, сульфідних, галоїдних та гідроксильних комплексів.

У сильноокислих водах із $\text{pH} < 3,8$ золото може мігрувати у вигляді тривалентного катіона.

Ступінь мінералізації розчину мало впливає на особливості міграції золота і його загальну концентрацію у природних водах.

Геохімічні бар'єри в процесі водної міграції елемента створюються сірководнем, органічними сполуками та різними відновленими формами металів. З колоїдних розчинів золото також висаджується в результаті коагуляції його колоїдів різними електролітами і сульфідними мінералами (особливо піритом). Зі зниженням інтенсивності процесів окислення з глибиною вміст золота у воді як правило зменшується. Закономірне зниження розчинності і відповідно міграційної здатності золота у глибоких частинах гідрогеологічного розрізу до деякої міри компенсується збільшенням тут концентрації вуглекислоти і позитивним впливом останньої на його міграцію.

Срібло. Середній вміст його в земній корі $2 \cdot 10^{-5}\%$. У природних умовах найрозповсюдженішими сполуками є сульфіди (сульфасолі) срібла. Меншою мірою поширені його галоїдні та сульфатні сполуки. У зоні окислювання сульфідних родовищ часто зустрічається самородне срібло. Головні мінерали срібла – аргентит, піраргірит та прустит слабо піддаються окислюванню.

Найконтрастніші водні ореоли розсіювання срібла спостерігаються у кислих сульфатних водах сульфідних водах сульфідних родовищ де елемент мігрує здебільшого у вигляді тіосульфатних комплексів. У лужних водах міграція срібла є менш енергійною, хоча тут елемент і утворює різні галоїдні комплекси з хлором, бромом і фтором: AgCl^+ , AgBr_2^0 , AgF^+ та ін..

Мідь – 18-електронний елемент-комплексоутворювач. У гідрогеохімічних системах мідь переважно є у двохвалентною, але зустрічається і у одновалентній формі.

Елемент може утворювати стійкі сполуки з HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , F^- , J^- , та OH^- . Зростання pH підземних вод сприяє збільшенню комплексних сполук елементів з OH^- та CO_3^{2-} . В результаті зменшення E_h підземних вод збільшується присутність в них катіонів одновалентної міді. Електронний потенціал реакції $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$, що дорівнює 159 мВ, означає, що при нижчих потенціалах концентрація Cu^+ повинна бути більшою за концентрацію Cu^{2+} . Проте у реальних умовах ці співвідношення можуть змінюватися в залежності від умов комплексоутворення. Найпоширенішими є галоїдні комплекси елемента. Нерідко міграція міді здійснюється і у вигляді колоїдів.

В межах pH 5,4-8,5 міграція міді може відбуватися у формі Cu^{2+} та CuCO_4 , а у кислих водах мідь знаходиться у вигляді простого катіону Cu^{2+} та комплексу CuSO_4 . В хлоридно-натрієвих водах з високою мінералізацією значна частина міді може перебувати як у вигляді нейтральних $[\text{CuCl}_2]$ так і позитивно заряджених комплексів $[\text{CuCl}]^+$ з хлором.

Основними осадителями міді із природних вод є карбонати кальцію, гідрати окису заліза і марганцю, ванадати, кремнезем і сірководень.

Міді належить важлива роль у функціонуванні живих організмів. У рослин елемент сприяє синтезу білків, стимулює фотосинтез. В тваринних організмах мідь приймає участь в окислювально-відновних процесах, кровотворенні, входить до складу ферментів.

Марганець є достатньо розповсюдженим у підземних водах. Середній його вміст в земній корі становить 0,1%. Як і залізо, марганець є сідерофільним елементом.

Міграція марганцю у природних водах відбувається в колоїдній і іонній формах та у вигляді комплексних сполук.

Найінтенсивніше міграція марганцю протікає у кислих сульфатних водах в зоні окислювання сульфідних родовищ, де розчинність його сполук з іоном SO_4^{2-} є досить високою (393 г/л при 25°C).

У лужних водах із $\text{pH} > 7,5$ марганець гідролізується й випадає в осад у вигляді важкорозчинних окислів. На відміну від інших металів марганець має здатність до міграції при низьких значеннях E_h в слабкокислих водах у вигляді двовалентних катіонів. Його концентрація у високомінералізованих хлоридних водах глибоких горизонтів досягає значних величин.

Вольфрам. Основним джерелом елемента у підземних водах є мінерали вольфраму – вольфраміт, шееліт, гюбнергіт, ферберит та ін. Ці мінерали, стійкі у гіпергенних умовах, можуть розкладатися під впливом глибинних термальних вуглекислих вод з pH близько 5.

Завдяки дуже слабкій розчинності мінералів вольфраму, концентрації його у водах є досить низькими – до 25-45 мкг/дм³ при фонових значеннях 0,5-1,0 мкг/дм³. Максимальна довжина водних ореолів розсіювання вольфраму в зонах вольфрамових жил не перевищує 150-200 м.

У приповерхневих умовах гідрогеохімічні ореоли вольфраму проявляються дуже слабо і лише у безпосередній близькості від вогнищ розвантаження ореольних тріщинних вод.

Найенергійніше вольфрам висаджується з води універсальним осадителем металів – карбонатом кальцію.

Органічні сполуки. У підземних водах знаходиться багато різних органічних сполук. Їхніми компонентами є представники усіх хімічних класів органічних речовин (вуглеводні, спирти, ефірні карболові кислоти, аміни та ін.). Загальний обсяг органічних речовин у підземних водах визначається вмістом $C_{\text{орг}}$ або величиною окислюємості.

Присутність і закономірності розповсюдження органічних речовин у підземних водах залежать від геолого-гідрогеологічних, термодинамічних, фізико-хімічних та інших умов. Максимальний вміст органічної речовини є характерним для вод нафтогазових родовищ, а мінімальний – для ґрунтових вод аридних областей. В усіх типах підземних вод присутні гумусові речовини (гумінові кислоти і фульвокислоти), олії, смоли та ін.

Гази. У підземних водах гази знаходяться як у вільному, так і у розчинному стані. Співвідношення між ними змінюються в залежності від температури і тиску. За законом Генрі маса газу, що розчинений у даному об'ємі рідини, є прямо пропорційною тиску газу (або парціальному тиску у газовій суміші).

Основними газами, які присутні у підземних водах, є кисень (O_2), азот (N_2), двоокис вуглецю (CO_2), сірководень (H_2S), водень (H_2) та вуглеводні (метан – CH_4 і більш важкі його гомологи). Окрім того, підземні води вміщують комплекс рідкісних інертних газів: He, Ne, Ar та ін.

За походженням гази поділяються на: 1) *повітряні* (N_2 , O_2 , CO_2 , Ne, Ar); 2) *біохімічні* (CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2S , O_2 , важкі вуглеводні); 3) *хімічні* (CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO, N_2 , HCl, HF, SO_2 , Cl, NH_3), що утворюються в процесі взаємодії води і породи; 4) *радіоактивні і ядерних реакцій*. Причому дві останні групи можна за глибинністю поділити на екзогенні та ендегенні.

Найактивнішими у підземних водах є кисень, вуглекислота, сірководень та водень.

Кисень витрачається на різні окислювальні процеси. З глибиною його вміст у підземних водах зменшується. Кількість розчиненої у підземних водах вуглекислоти змінюється в залежності від потужності джерела її надходження (біохімічні, термометаморфічні та інші процеси), хімічного складу підземних вод, термобаричних умов

середовища. Сірководень є однією з чисельних форм присутності сірки у підземних водах (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , H_2S та ін.). Найвищі концентрації його притаманні підземним водам нафтогазоносних провінцій. Метан і важкі вуглеводні є найрозповсюдженішими у водах вуглеводневих родовищ, розчинений азот – у пластових підземних водах нафтогазоносних провінцій і тріщинно-жильних термальних водах зон альпійської тектонічної активізації. Високі концентрації водню відомі у термальних і вуглекислих водах зон альпійської складчастості і сучасного магматизму, а також у підземних водах нафтогазоносних структур районів галогенних формацій. В окремих геохімічних типах підземних вод містяться високі концентрації гелію та інших рідкісних газів (до 10 мл/л).

В залежності від геохімічних умов формування в підземних водах існують різні парагенетичні асоціації газів. Для підземних вод нафтогазоносних структур: CH_4 (>50 об %), важкі ВВ, H_2S , CO_2 , N_2 . Для підземних вод областей тектоно-магматичної активізації: CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 за великих кількостей двоокису вуглецю (>90 об %). Для підземних тріщино-жильних вод зон тектонічної активізації: CH_4 , N_2 , O_2 , He (та ін. рідкісні гази).

Мікрофлора. У підземних водах в межах біосфери широко розповсюдженими є різні мікроорганізми, серед яких вирізняють аеробні та анаеробні бактерії. Перші розвиваються за наявності вільного кисню, а другі існують за його відсутності або обмеженого доступу.

Глибокі підземні води характеризуються розвитком бактерій, що активно приймають участь у окислювально-відновлювальних реакціях (сульфатредуючі, метаноутворюючі, диференціюючі та інші). Мінералізація води і її хімічний склад практично мало впливають на життєдіяльність мікрофлори.

Ізотопний склад. Розрізняють стабільні і радіоактивні ізотопи хімічних елементів як самої води (H і O), так і макро- та мікроелементів, що знаходяться в ній. Найбільш широко вивчено природні стабільні ізотопи водню (дейтерій - ^2H), кисню (^{18}O), вуглецю (^{12}C , ^{13}C), сірки (^{32}S , ^{34}S), а також космогенні ізотопи водню (третій - ^3H), вуглецю (^{14}C) і радіогенні ізотопи уран-торієвих рядів (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{236}Ra). Для вирішення деяких гідрогеологічних задач використовуються радіоактивні ізотопи – індикатори (^{131}I , ^{35}S , ^{51}Cr , ^{59}Fe та ін.).

Основними процесами, при яких відбувається фракціонування ізотопів H і O є випарювання та конденсація. При випарюванні найбільш легкі ізотопи – протій ^1H та ^{16}O відходять з водного розчину, який при цьому збагачується дейтерієм ^2H (D) та ^{18}O . Постійним вмістом дейтерію характеризуються води морів та океанів (зміни в межах 2 ‰), у зв'язку з чим морська вода приймається за еталон (*SMOW*).

Радіоактивні ізотопи мають космогенне та радіоактивне походження. Серед перших інтерес для гідрогеохімії мають наступні (у дужках – період їхнього напіврозпаду): ^3H (12,43 років), ^7Be (53 днів), ^{10}Be ($2,7 \cdot 10^{-6}$ років), ^{14}C (5730 років), ^{22}Na (2,6 років), ^{24}Ne (15 год.), ^{26}Al ($7,4 \cdot 10^5$ днів), ^{28}Mg (21,3 год.), ^{32}Si (100 років), ^{33}P (25 днів), ^{35}S (87,1 днів), ^{36}Cl ($3,1 \cdot 10^5$ років), ^{37}Ar (35 днів), ^{39}Ar (270 років), ^{53}Mn ($2 \cdot 10^6$ років). Активність ізотопів (радіонуклідів) у природних водах вимірюють у беккерелях (Бк), а концентрацію тритію – тритієвих еквівалентах (ТЕ). 1ТЕ відповідає вмісту одного атома тритію на 10^{18} атомів протію. Вміст радіо вуглецю (^{13}C) виражають у процентах (або у проміле) від стандарту сучасного ^{14}C , яким є шавлева кислота.

Більшість (70 ‰) космогенних ізотопів утворюються у верхніх шарах атмосфери і близько 30 ‰ - у тропосфері в результаті ядерних реакцій.

Широкого застосування у гідрогеології набули тритій та радіо вуглець.

Радіоактивні ізотопи використовуються для визначення віку підземних вод, оскільки радіоактивність води з часом зменшується. Слід зазначити, що вік води – умовне поняття. Під ним звичайно розуміють проміжок часу між початком формування води у гірській породі і моментом спостережень.

Радіоактивні ізотопи радіогенного походження вивчені меншою мірою у порівнянні зі стабільними та космогенними. Відомо більше 20 довгоживучих (період напіврозпаду $n \cdot 10^{8-17}$ років) радіоактивних ізотопів радіогенного походження. проте практичне застосування знайшли лише ^{40}K , ^{87}Rb , ^{232}Th , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , та деякі інші.

Співвідношення $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ використовують для виявлення генезису вод розломів та у якості передвісника землетрусів. Ізотопи ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra є недійсним маркером підземних

вод при з'ясуванні областей живлення останніх, штучному збільшенні запасів підземних вод і т. ін.. Ізотопи ^3He та ^4He використовуються для визначення генезису вод. в якості радіоізотопних індикаторів (поміток) використовуються: ^{35}S , ^{131}Y , ^{36}Cl , ^{22}Ne , ^{32}P , ^7Be , ^{134}Cs , ^{133}Ba , ^{14}C , ^{87}Sr , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{24}Na , ^{51}Cr , ^{82}Cr , ^{60}Co , ^{232}U .

У зв'язку з охороною довкілля радіонукліди вивчаються у різних за походженням і типом природних водах.