Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVIII, вып. 2, 1965 г.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАРОРУССКИХ И ХИЛОВСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

А. И. Коротков

1. Изучение процесса формирования химического состава природных вод требует тщательного анализа окислительно-восстановительной обстановки [2, 3, 6, 7, 9, 12 и др.]. Между тем, натурных данных еще недостаточно. По лечебным минеральным водам, например, есть лишь единичные статьи, содержащие сведения об основных параметрах, характеризующих окислительно-восстановительные равновесия в минеральных водах [6, 7, 14, 17].

Курорты Старая Русса и Хилово расположены в северо-западной части Русского артезианского бассейна, на Главном девонском поле. В Старой Руссе с поверхности залегают тонкозернистые слабоводоносные озерно-ледниковые пески мощностью 1—2 *м*. Ниже, до глубины 16 *м*, залегают почти безводные валунные суглинки. Коренные породы в верхней части представлены карбонатной толщей верхнего девона (слои от свинордских до снетогорских) — переслаиванием известняков, мергелей и глин. Мощность толщи около 100 *м*, дебит скважин (самоизливом) 0,09—0,24 *л/сек*. В пределах территории курорта карбонатная толща содержит солоноватые воды хлоридного магниево (кальциево)-натриевого состава с сухим остатком 2,7—10,2 *г/л*. Исследованиями Б. Н. Архангельского, Н. А. Мулявы и В. В. Селадьиной установлено, что повышенная минерализация подземных вод карбонатной толщи связана с подтоком соленых вод снизу, из подснетогорско-лужского водоносного комплекса и инфильтрацией воды из соленых озер (Верхнего, Среднего и Нижнего), питающихся водой глубоких артезианских скважин.

Ниже карбонатной толщи залегает мощный водоносный комплекс песков и песчаников подснетогорского горизонта верхнего девона и лужского горизонта среднего девона, вскрытый скважинами в пределах курорта до глубины 247 *м* и дающий дебиты до 74 *л/сек* самоизливом [10]. Водоносный комплекс содержит воду хлоридного кальциево-натриевого состава с сухим остатком 19,5—21 *г/л*.

В районе курорта Хилово с поверхности залегают слабоводоносные озерно-ледниковые пески мощностью 1—7,8 *м*, ниже — суглинистая морена мощностью 4,3—11 *м*. Девонские породы, как и в Старой Руссе, представлены сверху карбонатной толщей мощностью 42—50 *м*. В отличие от Старой Руссы, в верхней части чудовских слоев имеются прослои гипса мощностью до 1 *м*, поэтому состав вод карбонатной толщи сульфатный кальциевый с сухим остатком 1,7—2,2 *г/л*. На некоторых участках с благоприятными условиями для проникновения в карбонатную толщу болотных вод, богатых органикой, часть сульфатов восстанавливается до сероводорода. Максимальная концентрация сероводорода в хиловских минеральных водах достигает 25 *мг/л* [4]. Водообильность верхней (надгипсовой) части карбонатной толщи довольно высокая, дебит скважин самоизливом, по данным П. Н. Дмитриевой, достигает 15 *л/сек*. Ниже гипсоносного горизонта водообильность карбонатной толщи резко падает.

Таблица 1

Данные об окислительно-восстановительном состоянии старорусских и хиловских минеральных вод*

Номер пробы	Водопункт	Водоносный горизонт	Водовмещающая порода	Глубина отбора пробы, *м*	Eh, *мв*	pH		Fe^{++} *мг/л*	Fe^{+++} *мг/л*	Формула Курлова	Дополнительные определения
						у водопункта	в лаборатории				
				Старая Русса							
1	Скв. 9	D_3psn	Песок	131,5	+135	7,12	7,1	6,26	0,20	$M\ 21{,}0\ \frac{Cl92\ SO_4 8}{Na71\ Ca18}$	H_2S 1,53 *мг/л*
2	Новодиректорский источник	D_3psn	»	~205	+119	7,16	6,9	4,18	0,40	$M\ 20{,}5\ \frac{Cl91\ SO_4 8}{Na70\ Ca19}$	—
3	Стародиректорский источник	D_3psn	»	>130	+124	7,35	7,1	5,74	0,20	$M\ 20{,}7\ \frac{Cl91\ SO_4 8}{Na70\ Ca19}$	H_2S 0,65 *мг/л*
4	Озерный источник	D_3psn	»	>130	+118	7,00	7,1	4,70	0,60	$M\ 20{,}7\ \frac{Cl91\ SO_4 8}{Na70\ Ca19}$	H_2S 0,51 *мг/л*
5	Скв. 11	$D_3\check{c}d—sv$	Известняк	58—78	+75	7,15	7,1	3,13	0,40	$M\ 9{,}3\ \frac{Cl92\ SO_4 7}{Na55\ Mg22}$	—
6	Скв. 11 (из распределительного бака)	$D_3\check{c}d—sv$	»	58—78	+167	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—	—
7	Скв. 10	$D_3\check{c}d—sv$	»	54,6—55,5	+115	То же	7,3	4,18	0,10	$M\ 10{,}2\ \frac{Cl91\ SO_4 7}{Na51\ Mg25}$	H_2S нет
8	Скв. 12	$D_3\check{c}d—sv$	»	57,6—68,2	+91	»	7,3	0,40	0,10	$M\ 2{,}7\ \frac{Cl87\ SO_4 5}{Mg46\ Ca31}$	—
9	Оз. Верхнее	—	—	0,3	+203	7,37	Не опр.	1,15		$M\ 17{,}6\ \frac{Cl90\ SO_4 9}{Na65\ Ca20}$	—
10	Оз. Среднее	—	—	0,3	+220	7,28	То же	1,03		$M\ 18{,}1\ \frac{Cl90\ SO_4 9}{Na67\ Ca20}$	—
11	Оз. Нижнее	—	—	0,3	+205	7,25	»	0,70		$M\ 18{,}2\ \frac{Cl90\ SO_4 9}{Na67\ Ca20}$	—

12	Скв. 59	D_3psn	Песок	220—250,3	+115	Не опр.	7,3	Нет	0,10	$M\ 3{,}6\ \frac{Cl67\ SO_4 29}{(Na+K)\ 39\ Ca34}$	O_2 1,5 *мг/л* H_2S 1,3 *мг/л*
13	Скв. «Питьевая»	$D_3psn—ps$	Известняк, песок	50—58	+44	То же	7,1	0,10	0,10	$M\ 1{,}2\ \frac{Cl54\ SO_4 36}{Ca39\ (Na+K)\ 30}$	—
14	Скв. 1-бис.	$D_3\check{c}d$	Известняк с прослоями гипса	15,0	—127	7,0	7,3	0,50	Нет	$M\ 1{,}7\ \frac{SO_4 68\ HCO_3 29}{Ca84\ Mg10}$	H_2S 21,3 *мг/л* O_2 нет
15	Скв. 2-бис.	$D_3\check{c}d$	Известняк с прослоями гипса	20,0	—125	7,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	$M\ 1{,}8\ \frac{SO_4 67\ HCO_3 30}{Ca84\ Mg10}$	H_2S 20,0 *мг/л*
16	Скв. «Журавлиная Горка»	$D_3\check{c}d$	Известняк с прослоями гипса	13,2	+173	7,00	7,5	1,10	0,10	$M\ 2{,}0\ \frac{SO_4 80\ HCO_3 18}{Ca89\ Mg7}$	O_2 3,0 *мг/л* H_2S слабый запах
17	Колодец д. Хилово	$lgIQ_{III}vd$	Песок тонкозернистый	1,5	+263	Не опр.	7,3	8,8	1,2	$M\ 1{,}0\ \frac{HCO_3 83\ Cl16}{Ca49\ (Na+K)\ 27}$	—
18	Болото Зыбловская Чисть	pQ_{IV}	Торф	0,3	+400	4,0	4,0	1,60	Нет	$M\ 0{,}07\ \frac{HCO_3 71\ Cl25}{NH_4 62\ Ca20}$	—
19	р. Шелонь, д. Б. Луки	—	—	0,3	+440	Не опр.	7,3	0,05	Нет	$M\ 0{,}7\ \frac{Cl43\ SO_4 32}{Ca49\ (Na+K)\ 34}$	—
20	р. Шелонь, д. Устье	—	—	0,3	+395	То же	7,4	0 10	Нет	$M\ 0{,}6\ \frac{Cl41\ SO_4 33}{Ca\ 49\ (Na+K)\ 30}$	—
21	р. Шелонь, д. Черное Захонье	—	—	0,3	+370	»	7,1	Нет	Нет	$M\ 0{,}2\ \frac{HCO_3 87\ Cl8}{Ca63\ Mg25}$	—
22	р. Шелонь, д. Паново	—	—	0,3	+304	»	7,3	0,05	Нет	$M\ 0{,}5\ \frac{HCO_3 37\ Cl34}{Ca51\ (Na+K)\ 28}$	—
23	р. Уза, д. Хилово	—	—	0,3	+296	»	6,9	0,05	0,05	$M\ 0{,}2\ \frac{HCO_3 78\ Cl16}{Ca58\ Mg23}$	—
24	р. Уза, устье	—	—	0,3	+400	»	7,3	Нет	0,05	$M\ 0{,}3\ \frac{HCO_3 48 SO_4 33}{Ca64\ Mg22}$	—

* Замеры Eh и pH произведены автором. Сероводород и кислород в воде определялся у водопунктов В. В. Селадьиной и А. Е. Гречко. Данные по химическому составу воды — по материалам В. В. Селадьиной, К. И. Дементьева и автора.

Подснетогорско-лужский водоносный комплекс песков и песчаников вскрыт в Хилове до глубины 250 *м* и содержит солоноватую воду сульфатно-хлоридного кальцево-натриевого состава с сухим остатком от 1,2 *г/л* в верхней части комплекса до 3,6 *г/л* на глубине 250 *м*. Дебит скважины самоизливом 4 *л/сек*.

Поскольку на описываемой части Главного девонского поля в девоне отсутствуют выдержанные по площади надежные водоупоры, эту территорию можно охарактеризовать как гидрогеологически «раскрытую». Об этом свидетельствует интенсивная разгрузка артезианских вод в котловане оз. Ильмень и по рекам, влияющая на химический состав грунтовых и поверхностных вод [1, 5].

2. Измерение окислительно-восстановительного потенциала Eh и pH производили на потенциометре типа ЛП-58. При отборе проб и замерах соблюдали все предосторожности, чтобы не допустить воздух в систему. Постоянное значение Eh установилось через 0,5—2 *ч* после начала замера. Отдельные замеры Eh контролировали вторым платиновым электродом. Расхождение результатов не превышало 10—15 *мв*. Пробы подземных вод на содержание железа при отборе консервировали по методике Ю. С. Шидловской-Овчинниковой [11]. Поскольку данные режимных наблюдений свидетельствуют о постоянстве химического состава воды в скважинах, отсутствие синхронности в замерах Eh и pH и гидрохимическом опробовании, видимо, не имеет существенного значения.

Как видно из табл. 1, по величине pH воды близки к нейтральным; по Eh отчетливо дифференцируются в зависимости от глубины и литологии водовмещающих пород. Наиболее окисленное состояние у поверхностных вод. Максимальные значения Eh (246—400 *мв*) характерны для речных вод. Увеличение минерализации р. Шелони (в результате разгрузки артезианских вод), которое сопровождается изменением гидрокарбонатного типа воды на сульфатно-хлоридный (пробы 19, 20), не оказывает влияния на окислительно-восстановительный потенциал речной воды.

Воды старорусских соленых озер, образовавшихся в результате разгрузки артезианских вод буровыми скважинами, также характеризуются высокими значениями Eh (203—220 *мв*). Образующаяся на дне этих озер сероводородная грязь с отрицательными значениями Eh не оказывает влияния на окислительно-восстановительное состояние озерной воды. Сероводород и сульфиды железа образуются в результате микробиологических процессов в толще грязи, а озерная вода — лишь «поставщик» необходимых для этих процессов сульфатов и железа.

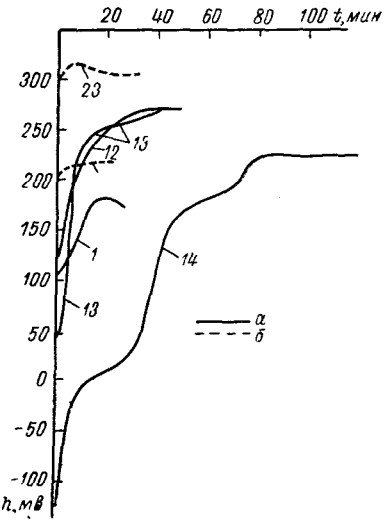
Грунтовые воды четвертичных отложений представлены лишь пробой 17 с Eh = 263 *мв*. Как показывают наши наблюдения, в смежном районе эти воды всегда имеют высокие значения Eh (>200 *мв*).

Подземные воды карбонатной толщи верхнего девона характеризуются пестрой окислительно-восстановительной обстановкой. Величина Eh изменяется от 44 до 167 *мв* и не зависит от глубины отбора проб. Колебания величины Eh на небольшой по площади территории связаны, видимо, с пестротой литологического состава, неравномерной трещиноватостью и довольно сложными гидродинамическими условиями в карбонатной толще. Это обусловливает существование участков с преобладанием инфильтрации и участков с преобладанием восходящего подтока соленых вод снизу. Химический состав подземных вод карбонатной толщи также отличается пестротой, часто даже в пределах небольших по площади участков.

На фоне в целом высоких значений Eh подземных вод карбонатной толщи выделяются хиловские минеральные сероводородные воды. Они характеризуются восстановительной обстановкой. Величина Eh падает здесь до —125—(—127) *мв*, исчезает трехвалентное железо, отсутствует кислород.

Окислительно-восстановительная обстановка подземных вод подснетогорско-лужского водоносного комплекса в общем стабилизирована, хотя вследствие раскрытости района значения Eh для этих глубин довольно высокие по сравнению с другими платформенными территориями. Величина Eh подземных вод этого комплекса, по данным пяти замеров на скважинах, изменяется от 115 до 135 *мв*, химический состав этих вод изменяется по площади постепенно, плавно.

На рисунке показаны результаты опытов по окислению проб воды кислородом воздуха, который пропускался в стакан для замера Eh с расходом 0,3 *л/мин*. При первом же соприкосновении артезианской воды с воздухом происходит резкий скачок, а затем постепенное увеличение Eh в течение 40—100 *мин* до постоянного значения (от 175 до 270 *мв*), характеризующего наступление равновесия с кислородом воздуха. Для поверхностных вод равновесие наступает сразу и скачка потенциала почти нет. Исследованиями С. А. Щукарева [13] и нашими опытами установлено, что при выходе артезианских вод в течение первых же минут вода обогащается кислородом; частично теряется свободная углекислота (20—30%) с выпадением части гидрокарбонатов в виде $CaCO_3$ и увеличением pH на 0,1—0,3 единицы; часть двухвалентного железа окисляется в трехвалентное; в сероводородных водах часть сероводорода окисляется до аморфной серы; часть железа выпадает в виде гидроокислов.



Изменение Eh при окислении артезианских *а* и поверхностных *б* вод кислородом воздуха:

1, 12, 13, 14, 23 — номер пробы по табл. 1.

Из приведенных данных можно сделать ряд практических выводов по оборудованию и эксплуатации скважин на курортах Старой Руссы и Хилова. Так, безусловно требует переоборудования распределительное устройство в скважине 11 Старой Руссы, используемой для получения лечебной питьевой воды, поскольку в распределительном баке происходят окислительные процессы (сравни Eh проб 5 и 6, табл. 1), которые сопровождаются выпадением бальнеологически ценного железа, обнаруженного в виде пленок и хлопьев гидроокислов на стенках бака. Кроме того, увеличение Eh, видимо, сопровождается уменьшением реакционной способности воды относительно человеческого организма.

3. Попытки приблизительной оценки концентрации различных форм миграции элементов с переменной валентностью по замеренным величинам Eh и pH [6, 9 и др.] основаны на использовании уравнения Нернста

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\,[H]^m}{[red]},$$

R — газовая постоянная, равная 8,315 *дж/град · моль*;
T — абсолютная температура, °K;
F — число Фарадея, равное 96495 *к/г-экв*;
n — число электронов, участвующих в реакции;
$[ox]$ — активность окисленной формы, *моль/л*;
$[red]$ — активность восстановленной формы, *моль/л*;
$[H]$ — активность ионов водорода, *моль/л*;
m — число ионов водорода (протонов), участвующих в реакции.

По этому уравнению нами рассчитаны теоретические значения Eh в предположении существования равновесия между ионными соединениями серы в жидкой фазе (H_2S, HS^-, S^{2-}, SO_4^{2-}) и между жидкой и твердой фазами (S^{2-} и $S_{аморфн.}$). Как видно из табл. 2, для хиловских сероводородных вод измеренные значения Eh сопоставимы с расчетными. Разница в результатах может быть связана, с одной стороны, с целым рядом допущений, принимаемых при расчетах и, с другой — с погрешностью замера Eh, погрешностями химического анализа и отсутствием синхронности в отборе проб на химический анализ и замере Eh и pH.

Таблица 2

Замеренные и расчетные величины Eh, *мв*

Реакция	Расчетная формула	Хилово, скв. 1-бис		Старая Русса, скв. 9	
		Замеренное	Расчетное	Замеренное	Расчетное
$S^{2-} \rightleftarrows S_{аморфн} + 2\bar{e}$	$Eh = -461 - 28\lg[S^{2-}]$		−160		−125
$HS^- + 4H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 9H^+ + 8\bar{e}$	$Eh = 254 - 63pH + 7\lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]}$	−127	−176	+135	−177
$S^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e}$	$Eh = 148 - 56pH + 7\lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[S^{2-}]}$		−212		−193

Примечания. 1. Константы диссоциации сероводорода $K_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$. 2. Коэффициенты активности рассчитаны по уравнению Дебая-Гюккеля. 3. Значение нормального потенциала для реакции $S^{2-} \rightleftarrows S + 2e$ взято для аморфной серы [8]. 4. Нормальные потенциалы остальных реакций рассчитаны по значениям свободных энергий образования [2, 16].

В старорусских водах, содержащих очень небольшое количество сероводорода, расчетные значения Eh явно не совпадают с замеренными, что свидетельствует об отсутствии термодинамического равновесия в этих водах. Такого же рода явление установлено нами и в минеральных водах бывшего курорта Сольцы.

Заметим, что вообще подземные воды с небольшим содержанием сероводорода (до 5—7 *мг/л*) и высокими значениями Eh (до 250 *мв*) распространены довольно широко. Как указывает А. В. Щербаков [12], такие воды встречаются в условиях окислительно-восстановительной или переходной обстановки. При pH > 5 по уравнению Нернста Eh таких вод должно быть отрицательным. Видимо, эти воды содержат термодинамически неустойчивые для данных pH и Eh ионы, и расчетами по уравнению Нернста для них следует пользоваться с большой осторожностью. Интересно, что присутствие термодинамически нестабильных ионов обнаружено также в морских водах [15]. Вероятно, факторы, управляющие формами миграции элементов в природных средах, во многих случаях еще не выяснены и требуют специального изучения.

Выводы

1. Природные воды старорусского и хиловского курортов характеризуются отчетливо выраженной дифференциацией окислительно-восстановительной обстановки в вертикальном разрезе. Для поверхностных и грунтовых вод четвертичных отложений характерна окислительная обстановка (Eh от 203 до 400 *мв*). Подземные воды карбонатной толщи

верхнего девона формируются в пестрых окислительно-восстановительных условиях (Eh от 44 до 167 *мв*). Для подснетогорско-лужского водоносного комплекса характерна стабилизация окислительно-восстановительной обстановки (Eh от 115 до 135 *мв*). Хиловские сероводородные воды формируются в восстановительных условиях (Eh от —125 до —127 *мв*).

2. Существует зависимость окислительно-восстановительной обстановки от гидрогеологических особенностей территории (относительно «раскрытая» область разгрузки артезианских вод) и литологии водовмещающих пород.

3. При выходе артезианских вод на поверхность происходит смена окислительно-восстановительной обстановки, приводящая к быстрому сдвигу окислительно-восстановительных и щелочнокислотных равновесий. Наиболее резкий сдвиг наблюдается уже в течение первых нескольких минут. Это следует иметь в виду при каптаже большинства типов минеральных лечебных вод.

4. В старорусских водах присутствует термодинамически неустойчивый (при замеренных Eh и pH среды) сероводород. Выяснение причины этого явления требует специального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский Б. Н. Приозерные депрессии Северо-Западного района как очаги дренажа подземных вод. Тр. III Всес. гидрол. съезда, т. IX, 1959.
2. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
3. Германов А. И., Волков Г. А., Лисицын А. К., Серебренников В. С. Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Геохимия, № 3, 1959.
4. Игнатович Н. К. Хиловские минеральные воды. Изв. Геолкома, т. 46, вып. 4, 1927.
5. Коротков А. И. Некоторые особенности химического состава поверхностных вод Приильменской низины. Изв. высшей школы. «Геология и разведка», № 12, 1963.
6. Крюков П. А. Об окислительно-восстановительном состоянии группы Кавказских минеральных вод. Гидрохимические материалы, т. XIV, 1948.
7. Левченко В. М. Окислительно-восстановительные процессы в Мацестинских водах. Гидрохимические материалы, т. XIII, 1947.
8. Левченко В. М. Об окислительно-восстановительном потенциале системы серы. Гидрохимические материалы, т. XVII, 1950.
9. Лисицин А. К. К характеристике среды при гидрогеологических исследованиях. Геохимия, № 2, 1963.
10. Малахов А. М. Минеральные источники курорта Старая Русса и проблема реконструкции водно-минерального хозяйства. Сб. «Курорт Старая Русса 1828—1953», Изд-во «Новгородская Правда», 1955.
11. Шидловская-Овчинникова Ю. С. Стабилизация закисного железа в природных водах с целью раздельного определения закисного и окисного железа. Гидрохимические материалы, т. XX, 1953.
12. Щербаков А. В. Гидрогеохимические карты, принципы и методы их составления. Тр. Лаб. гидрогеологич. проблем, т. XLV, 1962.
13. Щукарев С. А. К вопросу о химизме грязеобразовательных процессов в водоемах Старой Руссы. Курортное дело, № 11—12, 1925.
14. Эристави Д. И. Окисление и восстановление в гидрохимии. Тр. Грузинского политех. ин-та, № 28, 1953,
15. Goldberg E. D. Rev. Phys. Chem., 1961, № 12.
16. Rossini F. D. etc. Selected values of thermodynamic properties. Washington, 1952.
17. Zýka V. Geologichý sbornik, 1958, ročnik IX.