

С.Р. Крайнов Б.Н. Рыженко В.М. Швец

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Теоретические, прикладные
и экологические аспекты

НАУКА

С.Р. Крайнов Б.Н. Рыженко В.М. Швец

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

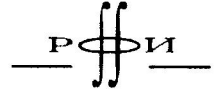
Теоретические, прикладные
и экологические аспекты

Ответственный редактор
академик Н.П. ЛАВЕРОВ



МОСКВА НАУКА 2004

УДК 550.4; 551.4
ББК 26.30
К78



*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 03-05-78045*

Ответственный редактор
академик *Н.П. Лаверов*

Крайнов С.Р. и др.

Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец; Отв. ред. академик Н.П. Лаверов. – М.: Наука, 2004. – 677 с.

ISBN 5-02-032925-8 (в пер.)

Книга представляет собой фундаментальное исследование, в котором всесторонне рассмотрены современные генетические проблемы геохимии подземных вод и геохимические принципы их использования при решении наиболее значимых теоретических, прикладных и экологических задач формирования и деятельности подземных вод. В книге освещены современные генетические представления о формировании химического состава подземных вод различных глубинных зон земной коры, геохимии большого числа химических элементов и веществ в подземных водах (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ra, Rn, B, Al, P, S, As, Se, Cr, Mo, F, Cl, Mn, Fe, Br, I, Co, Ni, U, фенол, диоксины, пестициды, нефтепродукты и др.), современные представления о формировании химического состава природно-техногенных систем. Обобщены гидрогеохимические данные, необходимые для решения основных прикладных и экологических задач, связанных с использованием подземных вод. Выполнен анализ современных методов прогнозного компьютерного моделирования геохимических процессов, представлена критическая сводка современных термодинамических параметров химических элементов (свободные энергии Гиббса веществ, константы равновесия химических реакций и ионообменных процессов; Eh–pH уравнения потенциалзадающих систем и пр.).

Для специалистов в различных областях геологии, гидрогеологии, геохимии, экологии, медицины, имеющих профессиональный интерес к подземным водам.

ТП 2004-I-109

Editor-in-Chief Academician
N.P. Laverov

Kraynov S.R. et al.

Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects / S.R. Kraynov, B.N. Ryzhenko, V.M. Shvets; Ed. by N.P. Laverov – M.: Nauka, 2004. – 677 p.

ISBN 5-02-032925-8

The book is an encyclopedic summary on modern groundwater geochemistry and its application to hydrogeological and environmental problems. The following topics are considered: formation of groundwater chemical composition in the various deep zones of the Earth crust; geochemistry of chemical elements and aqueous components (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ra, Rn, B, Al, P, S, As, Se, Cr, Mo, F, Cl, Mn, Fe, Br, I, Co, Ni, U, phenols, dioxine, pesticides, oil products etc) in the ground waters; formation of technogenic system chemical composition.

Hydrogeochemical knowledge needed for solution of applied and environmental problems is summarized. Computer simulation technique used for prognosis of geochemical processes and of groundwater chemical composition formation are analyzed. Information on aqueous solution thermodynamics (Gibbs free energy of aqueous species, reaction constant, Eh–pH equation etc) and migration forms of the chemical elements is given.

The book is for experts of various fields (geology, hydrogeology, geochemistry, ecology, medicine etc) related to consumption of ground waters.

ISBN 5-02-032925-8 © Российская академия наук, 2004
© Издательство “Наука” (художественное оформление), 2004
© Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М., 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Глава 1

Подземные воды – сложные водные растворы	13
1.1. Структура воды и ее аномальные свойства	13
1.2. Формы подземной воды в недрах	15
1.2.1. Свободные воды	15
1.2.2. Поровые воды	17
1.2.3. Связанные воды	18
1.2.4. Воды в надкритическом состоянии	26
1.3. Состав подземных вод	27
1.3.1. Неорганические (минеральные) вещества	28
1.3.2. Органические вещества	31
1.3.3. Микрофлора подземных вод	33
1.3.4. Газы	35
1.3.5. Изотопный состав	41
1.4. Термобарические условия подземной гидросферы	46
1.4.1. Температурный режим подземных вод	46
1.4.2. Пластовое давление	47
1.5. Современные методы изучения состава подземных вод	48
1.6. Классификации химического состава подземных вод	49

Глава 2

Основы приложения методов химической термодинамики к гидрогеохимическим системам	50
2.1. Основные понятия химической термодинамики	51
2.1.1. Система	51
2.1.2. Химические реакции в гидрогеохимических системах. Закон действующих масс	54
2.1.3. Термодинамические свойства веществ и компонентов растворов	60
2.1.4. Влияние температуры и давления на термодинамические свойства веществ и компонентов водного раствора	64
2.2. Особенности методов химической термодинамики, позволяющие применять их к реальным гидрогеохимическим системам	67
2.2.1. Стандартное состояние и активность компонентов гидрогеохимических систем	67

2.2.2. Летучесть газов, коэффициенты активности газовых и твердых растворов ...	68
2.2.3. Активность воды и компонентов водных растворов	69
2.3. Свойства реальных гидрогеохимических систем, позволяющие применять к ним методы химической термодинамики	83
2.4. Термодинамические характеристики физико-химических процессов в гидрогеохимических системах	85
2.4.1. Электролитическая диссоциация (комплексообразование)	87
2.4.2. Растворение газов – дегазация	95
2.4.3. Равновесие твердое вещество–водный раствор	98
2.4.4. Ионный обмен (сорбция–десорбция)	103
2.4.5. Окислительно-восстановительные процессы	106
2.5. Способы выражения концентраций при термодинамических расчетах в гидрогеохимии	111
2.6. Моделирование гидрогеохимических явлений и процессов, основанное на принципах химической термодинамики	111
2.6.1. Гидрогеодинамические условия приближения реальных гидрогеохимических систем к состоянию химического равновесия	112
2.6.2. Физико-химические основы термодинамического моделирования	115
2.6.3. Составление физико-химической модели гидрогеохимических явлений при поиске равновесного состава путем решения системы уравнений констант равновесий и баланса масс	117
2.6.4. Гидрогеохимические задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования	120
2.6.5. Реализация задач термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений	122
2.6.6. Сопоставление результатов термодинамического моделирования с реальным распространением компонентов в подземных водах	125
2.6.7. Ограничения методов термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений	126
2.7. Учет гидродинамических процессов методами термодинамического моделирования	127
2.7.1. Равновесно-динамические модели	127
2.7.2. Метод проточного ступенчатого реактора (МПСР)	128
2.7.3. Равновесно-кинетическая модель	138
2.7.4. Верификация результатов равновесно-кинетического моделирования систем порода–вода	140
2.7.5. Равновесно-кинетическая динамическая модель	144
 Глава 3	
Миграционные формы химических элементов в подземных водах	146
3.1. Значение миграционных форм химических элементов в гидрогеохимии	146
3.2. Общие представления о миграционных формах химических элементов в подземных водах	147
3.3. Растворенные вещества подземных вод. Понятие о комплексных соединениях элементов	148
3.4. Классификация химических элементов по их вероятным растворенным формам миграции в подземных водах	155
3.5. Влияние органических веществ на миграционные формы элементов в подземных водах	164
3.6. Смешанные комплексные соединения в подземных водах	167
3.7. Влияние температуры и давления на устойчивость комплексных соединений	167
3.8. Связь миграционных форм элементов с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева	169
3.9. Методы установления миграционных форм химических элементов в подземных водах	169

Глава 4

Кислотно-щелочное и окислительно-восстановительное состояние подземных вод	173
4.1. Кислотно-щелочное состояние подземных вод	173
4.1.1. Общие физико-химические сведения	173
4.1.2. Причины изменения pH подземных вод	175
4.1.3. Пределы изменения pH подземных вод	178
4.1.4. Увеличение щелочности подземных вод в результате термодинамической открываемости гидрогеохимических систем	178
4.2. Окислительно-восстановительное состояние подземных вод	180
4.2.1. Общие физико-химические сведения	180
4.2.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	182
4.2.3. Измерения окислительно-восстановительного потенциала	185
4.2.4. Принципы интерпретации замеров окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	186
4.2.5. Диаграммы Eh-pH	187
4.2.6. Потенциалзадающие системы подземных вод	190
4.2.7. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	200

Глава 5

Массоперенос в гидрогеохимических системах	202
5.1. Градиент химического потенциала как движущая сила процессов массопереноса при формировании химического состава подземных вод	203
5.2. Виды переноса вещества, влияющие на формирование химического состава подземных вод	205
5.2.1. Молекулярная диффузия	205
5.2.2. Осмос	207
5.2.3. Конвекция и конвективная диффузия	209
5.2.4. Кинетика процессов массопереноса	211
5.2.5. Уравнения массоотдачи и массопередачи	213

Глава 6

Процессы формирования химического состава подземных вод	216
6.1. Растворение	216
6.1.1. Общие понятия о растворении и выщелачивании (экстракции)	216
6.1.2. Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение веществ	219
6.1.3. Особенности процессов растворения при формировании химического состава подземных вод	222
6.2. Кристаллизация	231
6.2.1. Определение вероятности кристаллизации веществ из подземных вод	233
6.2.2. Процессы, ведущие к формированию пересыщенных растворов в гидрогеохимических системах	237
6.2.3. Устойчивость пересыщенных подземных вод и метастабильные состояния	241
6.3. Сорбция и ионный обмен	242
6.3.1. Сорбенты и ионообменники в реальных гидрогеохимических системах	245
6.3.2. Влияние процессов комплексообразования на сорбционные и ионообменные процессы	246
6.3.3. Вертикальная зональность сорбционных и ионообменных процессов в гидрогеохимических системах	248
6.4. Биохимические процессы	249
6.4.1. Гидрогеохимические последствия деятельности микроорганизмов	249
6.4.2. Влияние деятельности микроорганизмов на окисление сульфидных минералов	250
6.4.3. Влияние деятельности микроорганизмов на процессы сульфатредукции	251
6.4.4. Влияние деятельности микроорганизмов на трансформацию миграционных форм азота	252

Глава 7

Геохимические барьеры	254
7.1. Основные виды геохимических барьеров	254
7.2. Влияние геохимических барьеров на процессы самоочищения подземных вод и их рудообразующую деятельность	260

Часть II

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Глава 8

Классические представления о формировании хлоридных рассолов в осадочных породах земной коры	263
8.1. Обоснование связи формирования хлоридных рассолов с галогенными формациями	263
8.2. Инфильтрогенные хлоридные рассолы	265
8.3. Седиментогенные хлоридные рассолы	266
8.3.1. Геохимические особенности испарительного концентрирования морской воды	266
8.3.2. Геохимические преобразования первичных рассолов в ходе их последующей геохимической эволюции	270

Глава 9

Новые нетрадиционные представления о генезисе химического состава и геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов в глубоких структурах земной коры. Термодинамический анализ	276
9.1. Новые методологические принципы познания генезиса химического состава подземных минерализованных вод и рассолов в глубоких структурах земной коры	276
9.2. Генезис хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород	278
9.2.1. Введение в проблему	278
9.2.2. Результаты термодинамического анализа формирования химического состава хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород	284
9.3. Причины разделения геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов по кальциевому и содовому (карбонатному) направлениям	290
9.3.1. Введение в проблему	290
9.3.2. Результаты определения оптимальных граничных условий, необходимых для реализации различных направлений геохимической эволюции минерализованных вод и рассолов	293
9.4. Причины геохимического разнообразия углекислых подземных вод в массивах кристаллических пород	298
9.4.1. Введение в проблему	298
9.4.2. Общие геохимические свойства углекислых вод и гидрогеологические представления о их формировании	303
9.4.3. Изменение химического состава водной фазы моделируемой системы гранит–вода в зависимости от T : J -отношений, P_{CO_2} и температуры	306
9.4.4. Генезис основных генетических типов углекислых вод в массивах кристаллических пород по результатам термодинамического моделирования взаимодействий в системе гранит–вода	310

9.5. Геохимический анализ формирования инверсионной зональности подземных вод в глубоких горизонтах седиментационных структур. Причины образования опресненных высококарбонатных инверсионных вод	311
9.5.1. Введение в проблему	311
9.5.2. Зависимость проявления инверсии от возраста гидрогеологических структур	317
9.5.3. Геохимическая феноменология классических инверсионных высококарбонатных подземных вод	321
9.5.4. Результаты термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода–вода. Влияние органических веществ на метаморфизацию различных геохимических типов подземных вод в высококарбонатные, бескальциевые и бессульфатные воды	326
9.5.5. Результаты термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода–вода. Температурная метаморфизация подземных вод различного химического состава	332
9.5.6. Обсуждение результатов термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода–вода с позиций определения условий, необходимых для формирования опресненных высококарбонатных инверсионных подземных вод	338

Глава 10

Геохимическая зональность подземных вод	343
10.1. Горизонтальная зональность химического состава грунтовых вод	343
10.2. Зональность химического состава глубоких напорных вод на платформах, в краевых прогибах и межгорных впадинах	347
10.3. Зональность газового состава подземных вод (на примере платформенных областей)	355
10.4. Зональность распределения органических веществ в подземных водах	359
10.5. Зональность распределения микрофлоры в подземных водах	362
10.6. Окислительно-восстановительная зональность подземных вод (зональность окислительно-восстановительных состояний)	365

Часть III

ПРИКЛАДНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Глава 11

Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	368
11.1. Методы оценки качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	369
11.2. Основы геохимии важнейших нормируемых химических элементов в хозяйственно-питьевых водах	374
11.2.1. Стронций	374
11.2.2. Железо	377
11.2.3. Марганец	382
11.2.4. Ртуть	385
11.2.5. Мышьяк	388
11.2.6. Селен	390
11.2.7. Фтор	395
11.3. Региональные гидрогеохимические провинции с повышенным содержанием нормируемых элементов в подземных водах	405
11.4. Влияние локальных факторов эксплуатации месторождений подземных вод на изменение в них концентраций нормируемых элементов. Ошибочные прогнозные решения при оценке качества подземных вод (на примере формирования фтороносных вод)	413
11.5. Химический состав подземных вод и геохимическая экология	420

Глава 12

Геохимические типы минеральных и термальных вод	423
12.1. Общие сведения о минеральных водах	423
12.2. Геохимические типы минеральных вод	424
12.2.1. Углекислые воды	424
12.2.2. Азотные воды	436
12.2.3. Сероводородные (сульфидные) воды	445
12.2.4. Метановые воды	447
12.2.5. Железосодержащие воды	448
12.2.6. Мышьяксодержащие воды	449
12.2.7. Радоновые воды	453
12.2.8. Минеральные воды, обогащенные органическим веществом	454
12.3. Особенности геохимии термальных вод	458
12.3.1. Классификация термальных вод	458
12.3.2. Условия формирования термальных вод	460
12.4. Провинции минеральных и термальных вод	461

Глава 13

Основы геохимии промышленных подземных вод	464
13.1. История и современное состояние использования промышленных вод	465
13.2. Геохимическая оценка способности химических элементов к накоплению в подземных водах	466
13.3. Геохимия элементов, используемых в промышленных водах	468
13.3.1. Литий, рубидий, цезий	468
13.3.2. Бром	472
13.3.3. Йод	476
13.3.4. Бор	480
13.4. Гидрогеохимические провинции промышленных подземных вод	493

Глава 14

Гидрогеохимические показатели и методы поисков полезных ископаемых	495
14.1. Геохимия важнейших химических элементов, используемых при гидрогеохимических поисках рудных месторождений	495
14.1.1. Бериллий	495
14.1.2. Медь, цинк, свинец	498
14.1.3. Кобальт	503
14.1.4. Никель	504
14.1.5. Мышьяк	505
14.1.6. Молибден	508
14.1.7. Уран и его производные (радий, радон)	510
14.1.8. Фтор	515
14.2. Основные методические понятия и принципы, используемые при гидрогеохимических поисках рудных месторождений	520
14.3. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности	524

Глава 15

Геохимия подземных вод техногенных систем	530
15.1. Загрязнение подземных вод, влияние загрязняющих веществ на химический состав подземных вод	530
15.1.1. Основные понятия	530
15.1.2. Общие свойства основных видов загрязнения подземных вод	533
15.2. Характеристика геохимических свойств веществ, наиболее загрязняющих подземные воды	535
15.2.1. Соединения азота	535
15.2.2. Фосфор	547
15.2.3. Пестициды	558

15.2.4. Нефть и нефтепродукты	559
15.2.5. Радиоактивные вещества	560
15.2.6. Фенолы	563
15.2.7. Поверхностно-активные вещества	563
15.3. Геохимическая типизация загрязненных подземных вод	564
15.3.1. Основы геохимической типизации загрязненных вод	564
15.3.2. Кислые воды с высокими значениями Eh	568
15.3.3. Щелочные воды с низкими положительными значениями Eh	570
15.3.4. Околонейтральные воды с высокими значениями Eh	573
15.3.5. Околонейтральные бескислородные–бессульфидные воды с низкими положительными значениями Eh	574
15.3.6. Околонейтральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями Eh	576
15.4. Влияние стоков горно-обогатительных предприятий и их отвалов на эколого-геохимическое состояние подземных вод	578
15.4.1. Влияние стоков рудных и угольных месторождений	578
15.4.2. Влияние отвалов горно-обогатительных предприятий	589
15.5. Влияние урбанизации и прогрессирующего накопления твердых бытовых отходов	593
15.6. Техногенные региональные гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными концентрациями загрязняющих веществ	597
15.7. Буферность загрязненных подземных вод и их способность к самоочищению	599
15.8. Общие тенденции современного необратимого изменения качества подземных вод в техногенных системах	602

Глава 16

Научные основы гидрогеохимических прогнозов, используемые модели, их возможности и ограничения	605
16.1. Общие положения	605
16.1.1. Общие понятия о моделировании и моделях в гидрогеохимии	606
16.1.2. Состояние, задачи и пути моделирования гидрогеохимических явлений	607
16.1.3. Общие методологические принципы построения моделей и моделирования в гидрогеохимии	610
16.2. Типизация и характеристика моделируемых геохимических процессов, определяющие выбор прогнозных моделей	611
16.2.1. Типизация геохимических процессов для выбора прогнозных моделей	611
16.2.2. Оптимальные пути прогнозирования геохимических процессов в гомогенных гидрогеохимических системах	613
16.2.3. Оптимальные пути прогнозирования геохимических процессов в гетерогенных гидрогеохимических системах	616
16.3. Состояние разработки прогнозных моделей, их программное обеспечение, возможности и ограничения	619
16.3.1. Транспортные модели	620
16.3.2. Термодинамические модели	622
16.3.3. Кинетические модели	628
16.3.4. Конкретные прогнозныe задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования процессов формирования химического состава подземных вод	629
16.4. Синтез транспортных, термодинамических и кинетических моделей	632
Заключение	635
Литература	640
Основные условные обозначения	656
Предметный указатель	658
Краткие сведения об авторах	663

CONTENTS

Preface	5
Introduction	7

Part I

THEORETICAL HYDROGEOCHEMISTRY

Chapter 1

Ground waters are multicomponent aqueous solutions	13
1.1. Water structure and properties	13
1.2. Kinds of ground waters	17
1.2.1. Gravity waters	17
1.2.2. Pore waters	17
1.2.3. Bound waters	19
1.2.4. Water Fluids	26
1.3. Groundwater composition	27
1.3.1. Inorganic components	28
1.3.2. Organic components	31
1.3.3. Microflora	33
1.3.4. Gases	35
1.3.5. Isotopes	41
1.4. Temperature and pressure of subsurface hydrosphere	46
1.4.1. Temperature	46
1.4.2. Formation pressure	47
1.5. Techniques of chemical composition determination	48
1.6. Classification of chemical composition	49

Chapter 2

Principles of chemical thermodynamics applicable to hydrogeochemical systems	50
2.1. Chemical thermodynamics: concepts and notations	51
2.1.1. System	51
2.1.2. Chemical reaction in hydrogeochemical systems. The mass action law	54
2.1.3. Thermodynamic properties of compounds and aqueous species	60
2.1.4. Temperature and pressure effects on thermodynamic properties of compounds and aqueous species	64
2.2. Application of chemical thermodynamics to hydrogeochemical systems	67
2.2.1. Standard state and activity of hydrogeochemical system components	67
2.2.2. Gas fugacity, activity coefficients of solid and gas solutions	68
2.2.3. Activity of water and aqueous components	69
2.3. Hydrogeochemical system features that allow the application of chemical thermodynamics.	83
2.4. Thermodynamics of hydrogeochemical processes	85

2.4.1 Electrolyte ionization (complex formation)	87
2.4.2. Gas dissolution	95
2.4.3. Solid-aqueous solution equilibrium	98
2.4.4. Ionic exchange (sorption)	103
2.4.5. Oxidation-reduction process	106
2.5. Thermodynamic concentration scales in hydrogeochemistry	111
2.6. Equilibrium simulation of hydrogeochemical processes	111
2.6.1. Hydrogeodynamical conditions for approach to equilibrium	112
2.6.2. Principles of equilibrium simulation	115
2.6.3. Hydrogeochemical process model for equilibrium simulation based on reaction constants and mass balance	117
2.6.4. Hydrogeochemical problems solved by equilibrium simulation	120
2.6.5. Equilibrium simulation of some hydrogeochemical problems	122
2.6.6. Comparison of equilibrium simulation results and composition of natural ground water systems	125
2.6.7. Constraints of hydrogeochemical process equilibrium simulation	126
2.7. Taking into account of dynamic processes by equilibrium simulation	127
2.7.1. Equilibrium dynamic model	127
2.7.2. Flow step reactor model	128
2.7.3. Equilibrium-kinetic model	138
2.7.4. Verification of equilibrium-kinetic simulation results of rock-water systems	140
2.7.5. Equilibrium-kinetic dynamic model	144

Chapter 3

Aqueous migration species of underground waters	146
3.1. Aqueous migration species in hydrogeochemistry	146
3.2. General ideas of groundwater migration species	147
3.3. Dissolved components of ground waters. Complex formation	148
3.4. Chemical elements classification by ground water species migration	155
3.5. Organic mater effect on ground water species migration	164
3.6. Mixed complex formation in ground waters	167
3.7. Temperature and pressure influence on complex stability	167
3.8. Connection between aqueous species migration of the chemical elements and their position in Mendeleev's Table	169
3.9. Techniques of groundwater species migration determination	169

Chapter 4

Acid-base and red-ox state of ground waters	173
4.1. Acid-base state of ground waters	173
4.1.1. General information	173
4.1.2. Reasons for change in groundwater pH values	175
4.1.3. Limits of change in groundwater pH values	178
4.1.4. Groundwater alkalinity increase due to thermodynamic system opening	178
4.2. Redox state of ground waters	180
4.2.1. General information	180
4.2.2. Groundwater Eh calculation	182
4.2.3. Groundwater Eh measurement	185
4.2.4. Interpretation of groundwater Eh measurements	186
4.2.5. Eh-pH Diagrams	187
4.2.6. Eh-forming groundwater systems	190
4.2.7. Range of groundwater Eh values	200

Chapter 5

Mass transfer in hydrogeochemical systems	202
5.1. Chemical potential gradient as mass transfer driving force for groundwater chemistry	203

5.2. Kinds of mass transfer influencing groundwater chemistry	205
5.2.1. Molecular diffusion	205
5.2.2. Osmosis	207
5.2.3. Convection and convective diffusion	209
5.2.4. Mass transfer kinetics	211
5.2.5. Mass transfer equations	213

Chapter 6

Formation of groundwater chemistry	216
6.1. Dissolution	216
6.1.1. General information on dissolution and leaching (extraction)	216
6.1.2. Congruent and incongruent solid dissolution	219
6.1.3. Peculiarities of dissolution at groundwater chemical composition formation	222
6.2. Crystallization	231
6.2.1. Possibility of solid crystallization from ground waters	233
6.2.2. Aqueous supersaturation processes of hydrogeochemical systems	237
6.2.3. Stability of supersaturated groundwater and metastable state	241
6.3. Sorption and ionic exchange	242
6.3.1. Sorbents and ionic exchanger in natural hydrogeochemical systems	245
6.3.2. Complex formation effect on sorption and ionic exchange	246
6.3.3. Vertical zoning of sorption and ionic exchange in hydrogeochemical systems	248
6.4. Biochemical processes	249
6.4.1. Hydrogeochemical consequences of microbial activity	249
6.4.2. Microbial activity effect on sulfide oxydation	250
6.4.3. Microbial activity effect on sulfate reduction	251
6.4.4. Microbial activity effect on nitrogen transformation	252

Chapter 7

Geochemical barriers	254
7.1. The principal barriers	254
7.2. Effect of geochemical barrier on groundwater self-cleaning and ore formation	260

Part II

GROUNDWATER CHEMICAL COMPOSITION FORMATION AND HYDROGEOCHEMICAL ZONATION

Chapter 8

Traditional ideas on chloride brine formation in sedimentary rocks of the earth crust	263
8.1. Basis of chloride brine relation with salt-bearing formations	263
8.2. Infiltration chloride brines	265
8.3. Sedimentogenic chloride brines	266
8.3.1. Geochemical features of sea water evaporation	266
8.3.2. Geochemical transformation of initial brines due to rock-brine interaction	270

Chapter 9

New nontraditional ideas on brine formation and geochemical alteration of saline waters and brines in the crust deep structures. Thermodynamic approach	276
9.1. New principles of saline water and brine chemistry in deep crustal structures	276
9.2. High-chloride water and brines in crystalline rock massifs	278
9.2.1. Introduction to the problem	278
9.2.2. Equilibrium simulation of saline water and brines chemical composition in crystalline rock massifs	284

9.3. The reasons of division of saline water and brines between “calcium” and “sodium” (carbonate) trends.....	290
9.3.1. Introduction to the problem	290
9.3.2. Optimum boundary conditions for different trends of saline water and brines	293
9.4. Reasons for geochemical diversity of carbon dioxide waters in crystalline rock massifs	298
9.4.1. Introduction to the problem	298
9.4.2. Geochemical features of carbon dioxide waters and hydrogeological ideas of their formation	303
9.4.3. Dependence of granite-water system aqueous solution chemical composition on R:W ratio, P_{CO_2} and temperature used in simulation	306
9.4.4. Principle types of carbon dioxide waters in crystalline rock massifs according to equilibrium simulation of granite-water system	310
9.5. Geochemical analysis of groundwater zoning inversion in deep sedimentary structures	311
9.5.1. Introduction to the problem	311
9.5.2. Dependence of inversion on hydrogeological structure age	317
9.5.3. Geochemistry of high carbonate groundwater inversion	321
9.5.4. Equilibrium simulation of rock-water system: Organic matter effect on various groundwater alteration into high-carbonate calcium-free and sulfate-free waters	326
9.5.5. Equilibrium simulation of rock-water system: Alteration of ground water of various compositions due to thermal activity	332
9.5.6. Discussion on conditions needed for desalt inversion ground water formation using rock-water system equilibrium simulation results	338

Chapter 10

Geochemical zoning of groundwaters	343
10.1. Horizontal zoning of groundwater chemical composition	343
10.2. Chemical zoning of deep pressure water of platforms and intermountain basins	347
10.3. Gas composition zoning of ground waters (platforms)	355
10.4. Organic matter zoning of ground waters	359
10.5. Microflora zoning of ground waters	362
10.6. Redox zoning of ground waters	365

Part III

APPLIED AND ENVIRONMENTAL HYDROGEOCHEMISTRY

Chapter 11

Geochemistry of industrial and potable groundwaters	368
11.1. Techniques of industrial and potable groundwater quality assessment	369
11.2. Principles of industrial and potable groundwater geochemistry	374
11.2.1. Strontium	374
11.2.2. Iron	377
11.2.3. Manganese	382
11.2.4. Mercury	385
11.2.5. Arsenic	388
11.2.6. Selenium	390
11.2.7. Fluorine	395
11.3. Hydrogeochemical groundwater provinces with	405
11.4. Local groundwater deposit operation factor effect on anomalous constituents. Erroneous prognosis for groundwater quality assessment (fluorine-bearing water example)	413
11.5. Groundwater chemistry and environment hydrogeochemistry	420

Chapter 12

Geochemical types of saline and thermal waters	423
12.1. Principle information on saline waters	423

12.2. Geochemical types of saline waters	424
12.2.1. Carbon dioxide-bearing waters	424
12.2.2. Nitrogen-bearing saline waters	436
12.2.3. Hydrogen sulfide-bearing waters	445
12.2.4. Methane-bearing waters	447
12.2.5. Iron-bearing saline waters	448
12.2.6. Arsenic-bearing saline waters	449
12.2.7. Radon-bearing waters	453
12.2.8. Organic matter-enriched saline waters	454
12.3. Geochemical features of thermal waters	458
12.3.1. Thermal water classification	458
12.3.2. Thermal water formation conditions	460
12.4. Saline and thermal water provinces	461
 Chapter 13	
Geochemical principles of industrial water use	464
13.1. History and current situation of industrial water use	465
13.2. Geochemical approach to element enrichment in ground waters	466
13.3. Hydrogeochemistry of industrial chemical elements	468
13.3.1. Lithium, rubidium, cesium	468
13.3.2. Bromine	472
13.3.3. Iodine	476
13.3.4. Boron	480
13.4. Hydrogeochemical provinces of industrial ground waters	493
 Chapter 14	
Hydrogeochemical exploration and ore prospecting	495
14.1. Hydrogeochemistry of the most important chemical elements used for hydrogeochemical prospecting of ore deposits	495
14.1.1. Beryllium	495
14.1.2. Copper, Zinc, Lead	498
14.1.3. Cobalt	503
14.1.4. Nickel	504
14.1.5. Arsenic	505
14.1.6. Molybdenum	508
14.1.7. Uranium and products (radium, radon)	510
14.1.8. Fluorine	515
14.2. Principles of hydrogeochemical prospecting of ore deposits	520
14.3. Hydrogeochemical features of oil-gas deposits	524
 Chapter 15	
Hydrogeochemistry of technogenic systems	530
15.1. Groundwater contamination. Pollutant effect on groundwater chemistry	530
15.1.1. Introduction	530
15.1.2. Main types of groundwater pollution	533
15.2. Geochemical properties of the most important groundwater pollutants	535
15.2.1. Nitrogen	535
15.2.2. Phosphorus	547
15.2.3. Pesticides	558
15.2.4. Oil and oil products	559
15.2.5. Radioactive compounds	560
15.2.6. Phenols	563
15.2.7. Surface-active compounds	563
15.3. Hydrogeochemical types of groundwater pollutants	564
15.3.1. Principles of polluted water classification	564

15.3.2. Acid water with high Eh values	568
15.3.3. Alkaline waters with low positive Eh values	570
15.3.4. Near-neutral waters with high Eh values	573
15.3.5. Near-neutral oxygen-free sulfide-free waters with low positive Eh values	574
15.3.6. Near-neutral and alkaline sulfide waters with negative Eh values	576
15.4. Concentrate plant and spills drainage effect on groundwater chemical composition	578
15.4.1. Ore and oil deposits drainage effect	578
15.4.2. Concentrate plant spills effect	589
15.5. Urbanization and increasing amount of domestic solids effect	593
15.6. Local technogenic hydrogeochemical provinces of ground waters enriched by pollutants .	597
15.7. Pollution buffer capacity and ability for self-cleaning of ground waters	599
15.8. General trends of irreversible alteration of groundwater quality in technogenic systems ...	602

Chapter 16

Scientific principles of hydrogeochemical prognosis: models, their potentials and constraints	605
16.1. Principles	605
16.1.1. Simulation and models	606
16.1.2. Hydrogeochemical processes simulation: problems and trends	607
16.1.3. Methodology of hydrogeochemical simulation	610
16.2. Hydrogeochemical process features and classification determining the model choice	611
16.2.1. Classification of hydrogeochemical processes	611
16.2.2. Optimal simulation of aqueous homogeneous systems	613
16.2.3. Optimal simulation of aqueous heterogeneous systems	616
16.3. Simulation: codes, constraints and potentials	619
16.3.1. Transport models	620
16.3.2. Equilibrium models	622
16.3.3. Kinetic models	628
16.3.4. Groundwater chemistry prognosis using equilibrium simulation	629
16.4. The problem of transport, equilibrium and kinetic model combination	632
Conclusion	635
References	640
List of notations	656
Index	663