

**Ю. И. Ворошилов**

**Геохимия фтора  
в водах карбона  
московского артезианского  
бассейна**



# ГЕОХИМИЯ ФТОРА В ВОДАХ КАРБОНА МОСКОВСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА

Согласно санитарным требованиям (ГОСТ 2874—54) вода с содержанием фтора более 1,5 мг/л непригодна для питьевых целей. Как правило, наиболее богаты фтором подземные воды. Содержание фтора в артезианских водах артезианского бассейна платформенных областей достигает 5—10 мг/л.

Воды карбона Московского артезианского бассейна широко используются для водоснабжения Московской, Калининской, Смоленской, Калужской, Тульской, Рязанской и Владимирской областей. Однако на территории ряда областей, в особенности Московской и Рязанской, значительное количество скважин, эксплуатируемых в нижних горизонты среднего и нижнего карбона, дает воду с концентрацией фтора выше предельно допустимой величины. Нередко подземные воды содержат 4—6 мг/л фтора. В связи с этим возникает необходимость изыскания новых источников водоснабжения или же проведения специальных мероприятий по обезфториванию воды.

Зональности распространения фтора в водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна еще недостаточно изучены. Поэтому водозаборные скважины нередко сооружаются в зонах распространения вод, не отвечающих гигиеническим требованиям. Использование таких вод вызывает заболевания флюорозом и кариесом.



Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна.  
Ворошилов Ю. И. М., изд-во «Недра», 1972 г., стр. 96.

В книге рассматриваются закономерности изменения содержания фтора в подземных водах по площади распространения и в разрезе водоносных пород карбона. Показана роль кальция в процессах миграции фтора в подземных водах различных гидрохимических типов. В работе приведен большой фактический материал по содержанию фтора в водоносных породах карбона Московского артезианского бассейна. Значительное место в работе уделяется вопросам формирования ионного состава и гидрохимической зональности пресных вод карбона.

Таблиц 11, иллюстраций 17, библиография — 81 название.

## ВВЕДЕНИЕ

Возможность использования подземных вод для питьевых целей, наряду с условиями их залегания и ресурсами, определяется также содержанием в этих водах тех или иных компонентов, в частности фтора.

Исследованиями С. Н. Черкинского, Р. Д. Габовича, В. А. Книжникова и др. с достаточной достоверностью установлено, что возникновение эндемического флюороза вызывается потреблением для питья воды, содержащей более 1,5 мг/л фтора. Было также обнаружено заметное противокариозное действие фтора при содержании его в питьевой воде не менее 0,5—0,7 мг/л. Наряду с этим фтор способен повышать защитные функции организма против радиоактивных излучений.

Согласно санитарным требованиям (ГОСТ 2874—54) вода с содержанием фтора более 1,5 мг/л непригодна для питьевых целей. Как правило, наиболее богаты фтором подземные воды. Содержание фтора в пресных напорных водах артезианских бассейнов платформенных областей достигает 5—6 мг/л.

Воды карбона Московского артезианского бассейна широко используются для водоснабжения Московской, Калининской, Смоленской, Калужской, Тульской, Рязанской и Владимирской областей. Однако на территории ряда областей, в особенности Московской и Рязанской, значительное количество скважин, эксплуатирующих водоносные горизонты среднего и нижнего карбона, дает воду с концентрацией фтора выше предельно допустимой величины. Нередко подземные воды содержат 4—6 мг/л фтора. В связи с этим возникает необходимость изыскания новых источников водоснабжения или же проведения специальных мероприятий по обезфториванию воды.

Закономерности распространения фтора в водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна еще недостаточно изучены. Поэтому водозаборные скважины нередко сооружаются в районах распространения вод, не отвечающих гигиеническим требованиям. Использование таких вод вызывает эндемические заболевания населения флюорозом и кариесом.

В настоящей работе рассматриваются закономерности распро-

странения и геохимические особенности поведения фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. При этом основное внимание в ней уделяется выявлению причин, обуславливающих вероятные пределы накопления фтора в водах различных гидрохимических типов. В работе также излагаются некоторые закономерности формирования химического состава и гидрохимической зональности подземных вод.

При составлении работы использованы результаты собственных гидрохимических и экспериментальных исследований, а также литературные и архивные материалы, характеризующие химический состав подземных вод карбона и содержание в них фтора.

Используя установленные геохимические закономерности, можно более целенаправленно планировать размещение в пределах Московского артезианского бассейна скважин для водоснабжения населения с учетом получения воды, имеющей оптимальное содержание фтора (0,7—1,2 мг/л). Результаты исследования также найдут применение при решении некоторых вопросов геохимии фтора в связи с поисками месторождений флюорита.

## 1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИЗУЧЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

### Горные породы

Горные породы являются одним из основных источников поступления фтора в природные воды. Поэтому формирование вод с различными концентрациями фтора во многом определяется степенью обогащения пород данным компонентом.

По А. П. Виноградову (1956), среднее содержание фтора в главных типах изверженных пород варьирует от 0,01% — в ультраосновных породах (дунитах, перидотитах, пироксенитах) до 0,08% — в кислых породах (гранитах, липаритах и др.). Промежуточное положение занимают основные (базальты, габбро, нориты, диабазы и др.) и средние породы (диориты и андезиты). Среднее содержание фтора в них соответственно равно 0,037 и 0,05%. Из интрузивных образований относительно обогащены (до 0,106—0,140%) щелочные породы (Герасимовский, 1963).

Содержание фтора в осадочных породах варьирует приблизительно в тех же пределах. Среднее содержание фтора в глинах и сланцах земной коры составляет 0,05% (Виноградов, 1956). Такое же количество фтора (в среднем 0,054%) содержат илы морей и океанов (Шишкина, 1966). Несколько выше (в среднем 0,065%) концентрация фтора в глинистых илах озер (Залманзон, 1954; Мун и др., 1966). При этом илы пресных и соленых озер содержат практически одинаковое количество фтора.

Содержание фтора в осадочных породах того или иного участка земной коры в зависимости от палеогеохимических условий может колебаться в широких пределах. Так, глины и сланцы Западной Европы содержат фтора от 0,005 до 0,275%, в среднем 0,072%. Песчаники того же района содержат фтора от 0,004 до 0,045%, в среднем 0,027%, а карбонатные породы — от 0,001 до 0,055%, в среднем 0,035% (Korting, 1951). Содержание фтора в геохимическом стандарте глинистого сланца (Западно-Европейского) составляет 0,0884% (Huang и Johns, 1967). Глины и сланцы Русской платфор-

мы содержат от 0,014 до 0,1%, а известняки и доломиты — от 0,015 до 0,05% (Гуляева, Иткина, 1964; Данилова, 1949).

Вычисленное на основе вышеприведенных данных среднее содержание фтора в основных типах осадочных пород земной коры соответственно равно (в %): в песках и песчаниках — 0,024, в глинах и сланцах — 0,057, в известняках и доломитах — 0,033.

В известняках и доломитах фтор в основном присутствует в составе мельчайших кристалликов флюорита (0,08—0,15 мм), рассеянных в породе (Миропольский, 1941; Пустовалов, 1937 и др.). Иногда он тесно ассоциирует с гипсом и целестином, что, по мнению Н. М. Страхова (1962), указывает на возможность образования флюорита в морских бассейнах повышенной солености. Наряду с рассеянным флюоритом этот минерал нередко выполняет мелкие трещины в породе или образует маломощные линзочки. В пределах исследуемой территории скопления флюорита, приуроченные к карбонатным осадкам каширского горизонта, были изучены в окрестностях городов Вереи, Ржева и Зубцова (Пустовалов, 1937; Сергеев, 1912).

Флюорит в этих отложениях концентрируется главным образом над прослоями палыгорскитовых глин, которые служили экраном, задерживающим циркулирующие в породах фторсодержащие растворы. Скопления флюорита в виде маломощных прослоев (до 5 см), прослеживаются в обнажениях на расстоянии 20—30 м. В основной массе породы флюорит находится в виде микроскопических кристалликов кубической формы. Размер кристалликов 0,07—0,09 мм. Нередко в шлифах наблюдаются пустотки на месте от выщелоченного минерала.

А. С. Сергеев и Л. В. Пустовалов, исследовавшие проявления этой флюоритовой минерализации, установили, что образование ее связано с процессами перераспределения флюорита, сингенетичного основным минералам породы.

Сравнительно крупные по размерам скопления флюорита в виде линзовидных тел длиной 1,5—2,0 м и мощностью 0,5—0,8 м установлены Н. С. Зайцевым (1936) в окрестностях г. Кашеры. Здесь флюорит приурочен к песчаникам каширского горизонта, в которых он выполняет роль цемента.

Таким образом, рассмотренные материалы указывают на то, что в определенных условиях возможно значительное обогащение фтором некоторых стратиграфических горизонтов пород исследуемой территории. Наряду с этим благодаря перераспределению фтора в разрезе осадочной толщи могут образоваться участки, обедненные фтором. Так, содержание фтора в образцах кавериозных и закарстованных известняков верхнего и среднего карбона Подмосковья не превышало 0,025% (Белицкий и Николаева, 1955). Однако количество исследованных образцов было крайне мало, чтобы получить достаточно полное представление о характере распределения фтора в водовмещающих породах исследуемой территории.

## Природные воды

Содержание фтора в природных водах изменяется от сотых долей миллиграмма на литр в атмосферных осадках до десятков миллиграммов на литр в воде некоторых горячих источников. Вода главных рек на территории СССР содержит фтора обычно не более 0,3—0,5 мг/л (Виноградов, 1937; Черкинский и др., 1953; Микей, 1963 и др.), причем реки южных районов характеризуются относительно повышенным содержанием фтора по сравнению с реками северных районов. Содержание фтора в воде рек зависит от сезона года, однако величина колебания относительно невелика. В районах избыточного увлажнения максимальные концентрации фтора наблюдаются в зимний период года; на юге — в межень, летом.

В ряде районов страны поверхностные воды отличаются более высоким содержанием фтора. Так, в воде некоторых рек Казахстана концентрация фтора достигает 1,5—2,5 мг/л, а в воде пресных и солоноватых озер — 7 мг/л. В сульфатных и хлоридных водах озер Казахстана содержится фтора до 20—30 мг/кг. Значительные концентрации фтора (до 2,6—3,7 мг/л) характерны также для воды некоторых рек и озер Забайкалья. Формирование вод с таким содержанием фтора объясняется характером их питания (Бектуров и др., 1962; Бочкарев и Бехтерева, 1964).

Грунтовые воды по сравнению с поверхностными, как правило, содержат несколько больше фтора. Однако концентрации его в большинстве случаев не превышают 0,5 мг/л и довольно редко — 1,0—1,5 мг/л. По данным С. Н. Черкинского и Р. М. Заславской (1953), на территории РСФСР концентрация фтора в грунтовых водах всего лишь в 3,4% случаев превышала 1,0 мг/л. На Украине грунтовые воды несколько богаче фтором. Здесь, по данным Р. Д. Габовича (1957), в 14% обследованных колодцев содержание фтора в воде превышало 1,0 мг/л, причем максимальные величины, достигающие 4,5 мг/л, наблюдались в окрестностях сел, где ранее добывался флюорит. Сравнительно высокое содержание фтора (1,5—2,0 мг/л) установлено в грунтовых водах ряда районов Казахстана (Крепкогорский и Богусевич, 1953). Весьма богаты фтором (5,6 мг/л) грунтовые воды Апшеронского полуострова (Грекалова, 1959).

Артезианские воды, формирующиеся в пределах одного и того же района, содержат фтора обычно значительно больше, чем грунтовые. В пресных напорных водах большинства артезианских бассейнов платформенного типа содержание фтора не превышает 6 мг/л.

Впервые фтор в количестве до 5,5 мг/л был обнаружен в водах каширских (С<sub>2</sub>ks) отложений Московского артезианского бассейна (Николаева, 1949). Позднее в количестве до 4—5 мг/л он установлен также в водах нижнекаменноугольных и несколько мень-

ше — в верхнекаменноугольных и девонских отложениях (Черкинский и Заславская, 1953; Белицкий и Николаева, 1955).

Пресные и солоноватые воды олигоценовых отложений Иртышского артезианского бассейна содержат фтора до 1,0—1,3 мг/л (Мошкина и Никольская, 1964).

В водах бучакского (Pg<sub>2b</sub>) горизонта Днепровского артезианского бассейна содержание фтора достигает 5,5 мг/л, причем воды более глубоких горизонтов, меловых и юрских отложений содержат фтора соответственно до 2,5 и 1,3 мг/л (Габович, 1957).

Несмотря на довольно значительное количество проведенных исследований, закономерности распределения фтора в пресных артезианских водах изучены недостаточны. В большинстве работ, как правило, дается только характеристика содержания фтора в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения, вне связи ее с гидрогеологическими условиями исследуемой территории.

Имеется всего лишь одна работа, выполненная А. С. Белицким и Т. А. Николаевой (1955), в которой на основе анализа гидрогеологических условий рассмотрены некоторые закономерности изменения содержания фтора в водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна. Эти исследователи установили, что характер распределения фтора в подземных водах зависит от условий питания и дренирования водоносных горизонтов, причем ухудшение этих условий способствует накоплению фтора. На связь между содержанием фтора в подземных водах и условиями их формирования указывают также Р. Д. Габович и Ю. Б. Селецкий (1965); последний, в частности, локальные повышения концентрации фтора в водах района Хибинских месторождений объясняет растворением виллюмита при малом дебите источников.

В ряде работ, посвященных изучению распределения фтора в подземных водах, обращается внимание на связь между некоторыми компонентами химического состава этих вод и величиной концентрации в них фтора. В частности, И. Н. Завьялов (1940) указывает на наличие прямой связи между содержанием фтора в подземной воде и ее величиной рН.

Р. Д. Габович (1957) отмечает, что наиболее богатые фтором воды Днепровского артезианского бассейна отличаются относительно невысоким содержанием кальция и магния и преобладанием гидрокарбонатов над сульфатами и хлоридами. На аналогичную гидрохимическую особенность богатых фтором подземных вод обращает внимание Е. А. Гельфер (1965). Зависимость содержания фтора от концентрации кальция отмечается также для минеральных термальных вод. В этих водах при содержании 10—15 мг/л кальция концентрация фтора достигает 20—28 мг/л. Уникальными по содержанию фтора являются воды Ловозерского массива щелочных пород. В этих водах на участках застойного режима кальций практически отсутствует, а содержание фтора достигает 4000—6250 мг/л (Крайнов, 1965, 1967).

В пределах того или иного водоносного горизонта в зависимости от физико-географических и геолого-гидрогеологических особенностей можно наблюдать самые разнообразные соотношения между фтором и некоторыми компонентами химического состава подземных вод. Несомненно также и то, что изменение химического состава подземных вод в той или иной степени влияет на содержание в них фтора.

Анализ соотношения между фтором и основными компонентами химического состава вод каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна показал, что в определенных условиях накопление фтора в этих водах ограничивается растворимостью фтористого кальция. Зависимость между фтором и кальцием, которая существует в подземных водах карбона, прошедших длительный этап формирования своего химического состава, имеет универсальный характер, так как она отражает один из физико-химических законов — закон действующих масс (Ворошилов, 1966).

Следует отметить, что установление связей между содержанием фтора и некоторыми компонентами подземных вод представляет большой интерес, поскольку, зная характер этих связей, можно с той или иной степенью вероятности прогнозировать распределение фтора в подземных водах.

## 2. КРАТКИЙ ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ И ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК\*

### Физико-географические условия

Исследуемая территория расположена в центре Европейской части СССР, рельеф ее преимущественно равнинный, осложненный невысокими грядообразованными возвышенностями, максимальные отметки которых достигают 360 м над уровнем моря. Общий уклон равнины — с запада и юго-запада на восток и северо-восток. Наиболее высокие отметки характерны для Валдайской возвышенности, южные и юго-восточные отроги которой находятся на северо-западе исследуемой территории. В пределах этой возвышенности расположены многочисленные озера: Селигер, Сиг, Волго и др. Превышение отдельных точек над уровнем озер составляет 50—100 м. Южная часть возвышенности дренируется истоками р. Волги.

На западе района расположена Смоленско-Московская возвышенность, которая служит водоразделом рек Днепра, Вазузы и Угры. Максимальные отметки, приуроченные к грядообразным уча-

\* При составлении разделов «Физико-географические условия», «Геологическое строение» и «Гидрогеологические условия» в основном использованы литературные материалы (Ассовский, 1959; Бакиров, 1948; Гидрогеология СССР, т. 1; Грайзер, 1956; Жуков и др., 1939 г.; Толстой, 1962 и др.).

сткам, достигают 300—320 м. Амплитуда колебаний высот обычно не превышает 20—30 м, реже 50—60 м. В северо-восточном направлении эта возвышенность переходит в Клинско-Дмитровскую гряду. К последней приурочены водораздельные пространства рек Москвы, Клязьмы и Волги. Клинско-Дмитровская гряда имеет асимметричное строение. Северные склоны ее крутые, а южные — более пологие. Вдоль северного края располагаются наиболее высокие участки гряды. Отметки отдельных высот достигают 300 м.

На юге исследуемой территории расположена северная часть Среднерусской возвышенности. Слагающие эту возвышенность карбонатные породы обуславливают каньонообразный характер речных долин, балок и оврагов. Абсолютная высота водораздельных пространств достигает 200—260 м.

С востока территория ограничивается Окско-Цнинским плато. В пределах этого плато непосредственно под четвертичными отложениями залегают известняки карбона, которые здесь образуют антиклинальную структуру. Абсолютные отметки поверхности земли этого плато обычно не превышают 120—140 м. Каньонообразный характер речных долин и оврагов здесь также обуславливается литологическим составом пород, слагающих плато.

Пространство между Окско-Цнинским плато и Клинско-Дмитровской грядой занимает Клязьминско-Окская равнина, а между Клинско-Дмитровской грядой и Валдайской возвышенностью — Волжская низменность. Эти пониженные формы рельефа отличаются однообразным строением. Овражная сеть почти отсутствует. Слабый дренаж вод создает благоприятные условия для образования озер, болот.

Гидрографическая сеть практически всей территории района представлена системой р. Волги и только на крайнем западе и юго-востоке — системами Западной Двины, Днепра и Дона.

Система р. Волги с ее притоками является основной дренажной Москвитинского артезианского бассейна. Однако непосредственно сама Волга с некоторыми ее притоками дренирует подземные воды только северо-западной части района, к северу от Клинско-Дмитровской гряды. Вся же остальная территория дренируется системой р. Оки с ее основными притоками.

### Геологическое строение

В структурном отношении исследуемая территория приурочена к Московской синеклизе, которая является одним из основных тектонических элементов Русской платформы. Московская синеклиза представляет собой древнюю впадину, заполненную мощной толщей осадочных главным образом палеозойских отложений. С северо-запада она ограничена склоном Балтийского щита. Латвийская седловина и Белорусский массив обрамляют ее с запада и юго-запада. Южной границей синеклизы является северный склон Воронежского массива. Токмовский свод и Котельнический выступ

ограничивают впадину с востока. На северо-востоке Московская синеклиза граничит с поднятиями Тимана. Между Воронежским массивом и Токмовским сводом к синеклизе причленяется древний Пачелмский прогиб.

Кристаллическое основание впадины имеет довольно сложное строение, связанное с развитием грабенов северо-западного и северо-восточного направлений. Первое направление соответствует Пачелмскому прогибу, второе — Крестцовскому и Московскому грабенам. Толща допалеозойских и палеозойских отложений также осложнена рядом положительных и отрицательных структур.

В западной части синеклизы по поверхности кристаллического фундамента и по подошве некоторых слоев девонских отложений выделяется Нелидово-Торжокский выступ. На юго-западе по нижнекаменноугольным и мезозойским отложениям устанавливается Брянско-Рославльский прогиб. По алексинским отложениям амплитуда его составляет 110 м.

В области сочленения Московской синеклизы с Воронежским массивом расположены Труфаново-Павелецкая зона поднятий и прилегающая к ней с юга Щекнино-Горловская зона прогиба. Протяженность указанных зон в запад-северо-западном направлении достигает 150 км, а их амплитуда по нижнетурнейским отложениям не превышает 50 м.

Восточный склон синеклизы в области сочленения его с Токмовским сводом осложняется Окско-Цнинским валом — крупной структурой, состоящей из целого ряда антиклинальных складок и куполовидных поднятий, разделенных прогибами. Амплитуды отдельных поднятий достигают 100 м. С запада к Окско-Цнинскому валу примыкает Владимиро-Шилловский прогиб, осевой зоне которого на геологической карте соответствует область развития меловых отложений. Как положительные, так и отрицательные структуры зачастую осложнены отдельными локальными поднятиями и прогибами.

В общем моноклиальное падение слоев каменноугольных отложений с уклонами 1,5—2,0 м/км на отдельных участках нарушается флексурообразными перегибами. В пределах этих перегибов наклон слоев увеличивается до 6—10 м/км. Согласно схеме В. А. Жукова (1939) флексурообразные перегибы в общем следуют параллельно простиранию пород.

В строении осадочного чехла принимают участие различные по возрасту отложения: от рифейских до четвертичных.

Нижняя часть разреза сложена в основном допалеозойскими и частично нижнепалеозойскими отложениями рифейского и вендского комплексов, которые представлены мощной (до 1500—2000 м) толщей терригенных осадков, выполняющих глубокие докембрийские прогибы. Нижнепалеозойские отложения представлены кембрийскими и ордовикскими песчано-глинистыми осадками, мощность которых на северо-востоке исследуемой территории достигает 100 м.

В строении верхней части разреза принимают участие преимущественно верхнепалеозойские (девонские, каменноугольные и пермские) и в меньшей степени — мезозойские (юрские и меловые) и кайнозойские (неогеновые и четвертичные) отложения.

Девонские отложения, залегающие трансгрессивно на различных стратиграфических комплексах: от кристаллического фундамента — на юге до ордовика — на севере, сложены песчано-глинистыми и сульфатно-карбонатными породами. Сульфатные породы (ангидрит и гипс) приурочены к центральной части среднего отдела (морсовский горизонт) и верхней части верхнего отдела (озерский горизонт). Мощность девонских отложений составляет 800—1000 м.

Каменноугольные отложения представлены тремя отделами: нижним, средним и верхним; залегают они на слабоэрозированной поверхности сульфатно-карбонатных пород фаменского яруса. Стратиграфия, литология и мощность различных подразделений каменноугольной системы показаны в табл. 1.

Общий характер распространения карбонатных пород по площади, как это отмечено А. Б. Роновым (1956), до некоторой степени отражает строение Московской синеклизы. Так, на крыльях синеклизы карбонатные породы обычно содержат значительное количество пелитоморфного материала. Нередко они представлены мергелями. По направлению к центру впадины мергели замещаются известняками, а последние — доломитизированными известняками и доломитами. В этом же направлении увеличивается загипсованность пород.

Пермские отложения (нижний и верхний отделы) развиты на северо-востоке района. Нижний отдел сложен сульфатно-карбонатными породами. Сульфатные породы слагают верхнюю часть сакмарского яруса (мощностью до 25—30 м). Верхний отдел залегают с размывом на нижнепермских отложениях. Нижняя часть его (казанский ярус) сложена доломитами и доломитизированными известняками с включениями гипса. Верхняя часть (татарский ярус) сложена песчано-глинистыми породами. Известняки и доломиты находятся в подчиненном количестве. Отмечается значительная загипсованность пород. Мощность пермских отложений достигает 100—120 м.

Юрские отложения широко развиты на северо-востоке района в пределах Клиско-Дмитровской гряды, Верхне-Волжской и Мещерской низменностей. Сложены они преимущественно глинами с прослоями песков и песчаников. К юрским отложениям приурочены скопления фосфоритов. Мощность юрских отложений обычно не превышает 80—100 м.

Меловые отложения широко распространены в районе Клиско-Дмитровской гряды и Владимиро-Шиловского прогиба. Почти повсеместно они сложены песками и песчаниками. Характерно присутствие фосфоритов. Мощность меловых отложений составляет 50—100 м.

Таблица 1  
Литолого-стратиграфическая схема каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна

Отдел	Ярус	Подъярус	Надгоризонт	Горизонт	Мощность до, м	Литологический состав пород		
Верхний	Жель-Синий	Верхнежел.			85—90	Известняки, доломиты, песчаники. В основании разреза пестроцветные глины		
		Нижнежел.			70—90	Переслаивание известняков, доломитов, глины и мергелей		
Средний	Московский			Мячковский	30—40	Известняки с прослоями белых плотных доломитов		
				Подольский	43	Известняки с прослоями доломитов и глины		
				Каширский	70	Известняки и доломиты с прослоями палеогоризтизированных глины. В верхней и средней части разреза пестроцветные глины		
				Верецкий	30	Пестроцветные глины, пески и песчаники		
Нижний	Вязьинский	Верхне-турнейский		Противинский	20	Известняки с прослоями краснофиолетовых глины		
				Стешевский	25	Известняки, доломиты, глины и мергели		
		Средне-визейский	Яснополянский	Тарусский	15	Известняки, доломитизированные известняки с прослоями глины и кремня		
				Велевский	20	Известняки, доломитизированные известняки		
				Михайловский	25	Известняки		
				Алексицкий	32	Песчаники, глины, известняки		
					Тульский	48	Глины с прослоями песков, песчаников, известняков и углей	
					Бобринковский	80	Пески, глины с иласто- и лилообразными залежами бурого угля	
		Турнейский				Черелетский	17	Алевритистые глины и известняки
						Утинский	20—25	Известняки мергелистые толстолигачные
				Малевский	15—20	Глины с маломощными прослоями известняков		



Четвертичные отложения распространены повсеместно. В основном они представлены песчано-глинистыми водно-ледниковыми и аллювиальными отложениями, а также покровными суглинками, озерными и болотными образованиями. Мощность четвертичных отложений колеблется от 5—10 до 75—100 м.

### Гидрогеологические условия

Согласно схеме гидрогеологического районирования территории СССР («Гидрогеология СССР», т. 1) описываемый район целиком входит в состав Московского артезианского бассейна. Естественными границами каменноугольного артезианского бассейна на западе и юге является контакт верхнедевонских и каменноугольных отложений. С востока бассейн ограничивается Окско-Цнинским валом. Северная граница бассейна проводится условно по линии, за пределами которой подземные воды каменноугольных отложений в связи со значительной их минерализацией не используются для водоснабжения.

Повсеместно в пределах описываемой территории самым верхним водоносным комплексом является комплекс грунтовых и местами напорных водоносных горизонтов мезо-кайнозойской толщи. Воды этих горизонтов обычно слабominерализованные (сухого остатка 300—500 мг/л), гидрокарбонатные кальциевые или магниевые-кальциевые\*. Содержание фтора, как правило, не превышает 0,5 мг/л. На участках разгрузки водоносных горизонтов карбона концентрация фтора в водах мезо-кайнозойской толщи повышается до 0,7—1,0 мг/л.

Воды мезо-кайнозойской толщи широко эксплуатируются неглубокими скважинами и шахтными колодцами. Для централизованного водоснабжения применяются сравнительно редко.

Воды пермских отложений, приуроченные к песчано-глинистым и сульфатно-карбонатным породам, распространены к северо-востоку от линии, проходящей через ст. Максатиха, города Кимры и Меленки.

В песчано-глинистых отложениях татарского яруса верхней перми обводненные участки не выдержаны как по мощности, так и по площади. Значительная загипсованность водовмещающих пород определяет повышенную минерализацию вод татарских отложений.

Воды карбонатных и сульфатно-карбонатных отложений верхней и нижней перми распространены в основном на западном и восточном склонах северной оконечности Окско-Цнинского вала. В этом районе пермские породы хорошо промыты и содержат пресные гидрокарбонатные воды.

\* Наименование вод по ионному составу производится от ионов, содержащихся в меньших количествах, к ионам, содержащимся в больших количествах, при этом учитываются только те ионы, концентрация которых превышает 25 мг-экв %.

Концентрация фтора в пресных водах пермских отложений обычно не превышает 1,0—1,5 мг/л. В слабосоленоватых сульфатных водах она повышается до 2,0—2,5 мг/л. Воды карбонатных и сульфатно-карбонатных отложений перми используются совместно с водами карбона.

Толща каменноугольных отложений по литолого-стратиграфическим и гидродинамическим признакам подразделяется на ряд водоносных горизонтов, количество которых возрастает от границ распространения каменноугольных отложений в направлении их падения на восток и северо-восток.

Толща каменноугольных отложений содержит преимущественно пресные воды, которые широко используются для водоснабжения.

Подстилающий комплекс девонских отложений почти повсеместно содержит соленые воды и рассолы. Пресные воды развиты главным образом в пределах участков, где загипсованные известняки и доломиты озерско-хованского горизонта залегают непосредственно под мезо-кайнозойскими образованиями. К северо-востоку от линии Калинин—Рязань в породах верхнего девона формируются соленые воды и рассолы.

Пресные воды девонских отложений содержат фтора не более 1,5—2,0 мг/л. Концентрация фтора в слабосоленоватых водах, по нашим данным, повышается до 2,0—2,5 мг/л, а в рассолах хлоридного натриевого типа — до 12 мг/л.

Пресные воды девонских отложений используются для целей водоснабжения на крайнем западе и юге бассейна.

Ниже дается краткое описание основных водоносных горизонтов, выделяемых в толще карбона.

### Основные водоносные горизонты карбона

Толща верхнекаменноугольных известняков и доломитов разделяется щелковскими глинами на два самостоятельных водоносных горизонта: верхнегжельский и нижнегжельский.

Верхнегжельский водоносный горизонт (С<sub>3</sub>g<sub>2</sub>) развит на северо-востоке описываемой территории под толщей мезо-кайнозойских отложений. Юрские глины, залегающие в основании этой толщи, являются водоупорной кровлей горизонта. Западная граница распространения юрских глин проходит по линии Бежецк—Калинин—Волоколамск—ст. Дорохово. В целом эта толща рассматривается как выдержанный водоупор. Однако наличие в ее составе водоносных линз свидетельствует об относительности водоупорных свойств ее.

На крайнем северо-западе, севере и северо-востоке верхнегжельские отложения перекрываются толщей пермских терригенных и сульфатно-карбонатных пород. Воды сульфатно-карбонатных отложений перми практически не изолированы от вод верхнего карбона и образуют единый водоносный горизонт. Верхним водо-

Упором этого горизонта являются глины татарских и юрских отложений.

Водовмещающими породами описываемого горизонта являются трещиноватые доломитизированные известняки и доломиты. Мощность водоносных пород у границ распространения водоносного горизонта составляет 15—30 м, на восток и северо-восток, в направлении погружения кровли карбона она увеличивается до 60—80 м.

Нижнегжельский водоносный горизонт ( $C_3g_1$ ) распространен несколько шире. Водоупорной кровлей горизонта являются щелковские глины, залегающие в нижней части верхнегжельских отложений. Мощность щелковских глин колеблется от 5—10 до 25—30 м. Максимальных величин она достигает в районе Мытищ, Балашихи и Щелково. В толще глин встречаются прослои песчаников, мергелей и известняков.

К западу от Москвы щелковские глины отсутствуют. Они также отсутствуют в районе Судогодской впадины и на восточном склоне Окско-Цнинского вала. Там где эти глины выклиниваются или размывы, воды верхне- и нижнегжельских отложений сливаются в один водоносный горизонт. В периферической полосе, на участке между границами ниже- и верхнегжельских отложений, щелковские глины повсеместно размывы. Здесь горизонт залегают под мезозойскими, а на отдельных участках только под четвертичными отложениями.

Водоносный горизонт сложен доломитизированными известняками и доломитами с многочисленными прослоями глин, не выдержанными как по мощности, так и по площади.

Мощность водоносных пород описываемого горизонта в пределах периферической полосы его распространения колеблется от 10 до 30 м. Под верхнегжельскими отложениями мощность водовмещающей толщи нижнегжельских отложений составляет 30—50 м, а в районе Владимиро-Шиловского прогиба она увеличивается до 75 м.

Карбонатные породы среднего карбона, разделенные толщей ростиславльских глин, образуют два водоносных горизонта: мячковско-подольский и каширский.

Мячковско-подольский водоносный горизонт ( $C_2pd + mc$ ) отделяется от вышележащей водоносной толщи верхнекаменноугольных отложений кривякинскими глинами, залегающими в основании последних. Эти глины не имеют сплошного распространения, поэтому на участках, где они отсутствуют, воды мячковско-подольского горизонта сливаются с водами вышележащей толщи.

Водоносные породы представлены известняками и доломитами с маломощными и редкими прослойками глин и мергелей. Мощность водоносных пород в периферической полосе, где горизонт перекрывается четвертичными, на западе — юрскими и меловыми

отложениями, изменяется от нескольких метров до 50—60 м. Под нижнегжельскими отложениями мощность горизонта составляет 50—80 м.

Каширский водоносный горизонт ( $C_2ks$ ) отделен от вышележащего мячковско-подольского горизонта ростиславльскими глинами, которые недостаточно выдержаны как по мощности, так и по площади. Северная граница преимущественного распространения этих глин проходит через ст. Уваровка, города Люберцы и Ногинск. В указанных границах мощность ростиславльских глин колеблется от 1—2 до 12 м. Там, где эти глины отсутствуют, воды горизонтов сливаются в единый мячковско-подольско-каширский водоносный горизонт.

На площади периферической полосы до границ распространения мячковско-подольского горизонта в кровле каширского горизонта почти повсеместно залегают четвертичные отложения. Юрские и меловые породы перекрывают каширский горизонт в основном юго-восточнее г. Озеры.

Водоносные породы представлены известняками и доломитами с маломощными прослойками мергелей и палыгорскитизированных глин. Характерно присутствие флюорита. Мощность водовмещающей толщи каширских отложений изменчива. Наименьшие значения ее наблюдаются на западе (Калининская область), где она составляет 15—35 м; на восток и юго-восток мощность увеличивается до 50—60 м, а в районе Владимиро-Шиловского прогиба мощность каширского горизонта достигает 70—80 м.

По литологическим и гидродинамическим признакам толща водоносных пород нижнего карбона подразделяется на три водоносных горизонта: протвинско-серпуховско-окский, яснополянский и упинский.

Протвинско-серпуховско-окский водоносный горизонт ( $C_{1ok} + sr + pr$ ) охватывает почти всю площадь артезианского бассейна. От вышележащего каширского водоносного горизонта он отделен достаточно мощной (20—30 м) и выдержанной по площади толщей верейских глин. Эти глины являются основным региональным водоупором между водоносными горизонтами среднего и нижнего карбона.

На площади периферической полосы, в пределах которой верейские глины размывы, горизонт перекрывается четвертичными отложениями. Юрские и меловые отложения залегают в кровле горизонта в виде сравнительно небольших по площади участков на юге и юго-востоке бассейна.

Водоносная толща протвинско-серпуховско-окского горизонта сложена преимущественно известняками с подчиненными прослойками доломитов, глин и песков. К северу и северо-востоку от Москвы количество доломитов увеличивается.

Слащеватые стешевские глины, разделяющие протвинские и серпуховские известняки, развиты главным образом в юго-западной части исследованной территории. Севернее Москвы и восточнее

Коломны стешевские глины замещаются известняками и доломитами. В пределах площади сплошного распространения стешевских глин толща протвинских отложений образует самостоятельный водоносный горизонт.

Мощность протвинско-серлуховско-окского горизонта колеблется от 30—40 м в периферической полосе его распространения до 65—75 м на участке наиболее глубокого его залегания.

Яснополянский водоносный горизонт ( $C_{1jp}$ ) не имеет выдержанного водоупорного перекрытия. Залегающие в кровле его тульские и алексинские глины характеризуются значительной изменчивостью как по мощности, так и по площади распространения. Водовмещающими породами являются пески тульских, бобриковских и на отдельных участках малиновских отложений.

В ряде районов пески, разделенные глинистыми прослоями, образуют несколько более или менее изолированных водоносных пластов. Водоносные пески отличаются сравнительно слабой водоотдачей, что затрудняет эксплуатацию водозаборных скважин.

Упинский водоносный горизонт ( $C_{1up}$ ) является самым нижним водоносным горизонтом карбона. Подстилающие его малевские глины залегают непосредственно на размытой поверхности гипсоносной толщи верхнедевонских отложений. Малевские глины сравнительно маломощны (8—10 м). На юго-востоке района (в Рязанской области) они замещаются известняками.

Водоупорной кровлей упинского горизонта являются глинистые породы нижней части яснополянских отложений. Последние, как уже отмечалось выше, характеризуются невыдержанностью как по площади, так и по мощности. Мощность их колеблется от 3 до 20 м. Кровля упинского горизонта очень неровная, осложнена дождевым размывом.

Водоносными породами являются трещиноватые известняки и доломиты упинского и черепетского горизонтов, суммарная мощность которых в южных и западных районах не превышает 25—30 м. В направлении погружения водоносных пород она увеличивается до 50—60 м.

#### Условия питания, движения и дренирования вод карбона

Наиболее благоприятные условия питания и дренирования водоносные горизонты карбона имеют в тех участках, где они залегают непосредственно под четвертичными или мезозойскими отложениями. В направлении погружения водоносных горизонтов под толщу более молодых каменноугольных отложений питание и дренирование этих горизонтов значительно ухудшается.

Однако даже при наличии водоупорной глинистой толщи в кровле водоносного горизонта, как это отмечается рядом исследователей (А. Н. Мятнев, М. А. Гатальский, А. С. Белицкий, Ф. М. Бочевер и И. В. Ковалева и др.), водообмен через кровлю возможен. В частности, А. С. Белицкий указывает, что на водораздельных простран-

ствах происходит питание водоносных горизонтов карбона Московского артезианского бассейна, а в долинах рек — дренирование их, независимо от наличия толщи глинистых пород.

Снижение пьезометрических уровней от вышележащих водоносных горизонтов к нижележащим свидетельствует, что на водораздельных пространствах вероятно нисходящая фильтрация вод. В долинах же рек обычно наблюдается обратное соотношение уровней, т. е. здесь движение вод направлено снизу вверх.

По площади распространения водоносных горизонтов карбона распределение отметок пьезометрических уровней во многом отражает строение рельефа земной поверхности и развитие гидрографической сети. Так, наиболее высокие отметки пьезометрической поверхности водоносных горизонтов верхнего карбона приурочены к осевой зоне Клинско-Дмитровской гряды. Пьезометрические уровни водоносных горизонтов среднего карбона находятся наиболее высоко в районе Волоколамской возвышенности, Гжатско-Можайской и Вышневолоцкой гряд.

Для нижнего карбона такими районами с наиболее высокими уровнями пьезометрической поверхности являются: Валдайская, Смоленско-Московская и Среднерусская возвышенности. Снижение же пьезометрических уровней повсеместно происходит к долинам рек, к которым направлен поток подземных вод, формирующихся на водораздельных пространствах. На западе и северо-западе поток подземных вод карбона направлен к долине Волги. Здесь Волга дренирует все водоносные горизонты от четвертичных до нижнекаменноугольных включительно. Не исключено также, что в долине реки разгружаются подземные воды девонских отложений, о чем будет сказано ниже. Воды нижнекаменноугольных отложений, формирующиеся в районе Среднерусской возвышенности, разгружаются в долине Оки. Здесь общее направление движения подземных вод отражает строение каменноугольных отложений. На северо-востоке в долине Клязьмы происходит разгрузка вод верхнекаменноугольных отложений. Подземным водоразделом бассейнов рек Клязьмы и Волги является Клинско-Дмитровская гряда, а бассейнов рек Клязьмы и Оки — Окско-Цнинский вал.

Таким образом, движение вод каменноугольных отложений имеет довольно сложный характер, определяемый рельефом поверхности земли и развитием гидрографической сети. Однако строение рельефа и развитие гидрографической сети, определяя характер движения подземных вод, в свою очередь отражает основные структурные особенности Московской синеклизы. Так, общий наклон слоев каменноугольных отложений на восток и северо-восток совпадает с общим снижением рельефа в этом направлении. Отдельные структурные элементы синеклизы: Окско-Цнинский вал, Владимиро-Шилловский прогиб и др. проявляются в виде Окско-Цнинского плато и Мещерской низменности.

Пьезометрическая поверхность также отражает условия водообмена в пределах того или иного участка водоносного горизонта.

Как известно, скорость водообмена во многом определяется величиной уклона пьезометрического уровня. Обычно в первых от поверхности водоносных горизонтах эти уклоны значительно больше, чем в последующих. Поэтому при прочих равных условиях, чем глубже залегает водоносный горизонт, тем медленнее в нем происходит водообмен.

В настоящее время в связи со все расширяющейся эксплуатацией подземных вод каменноугольных отложений на ряде участков условия питания, движения и дренирования вод карбона в значительной степени изменились. Наиболее крупная депрессионная воронка, которая формируется в протвинско-серпуховско-окском водоносном горизонте, простирается к западу, северо-западу и востоку от г. Москвы на 60—90 км. На юг же она прослеживается вплоть до р. Оки (Бочевер и Ковалева, 1966), т. е. на обширной площади, ограниченной радиусом в 60—90 км, движение вод нижнего карбона определяется также условиями их эксплуатации. Во многих районах крупного использования подземных вод наблюдается подсос водозаборными скважинами вод аллювиальных отложений речных долин.

#### Некоторые закономерности формирования химического состава и гидрохимической зональности вод карбона

Формирование химического состава вод карбона в связи с условиями их питания, движения, дренирования и эксплуатации рассматривается в работах И. Р. Хещрова (1927), В. А. Жукова и др. (1939), А. С. Белицкого (1964), А. А. Гаврюхиной (1964) и др. Однако в них не нашли отражения особенности изменения содержания отдельных ионов в процессе формирования вод, а также соотношения тех или иных ионов в водах различных гидрохимических типов. В данной работе сделана попытка рассмотреть эти вопросы на основе имеющихся в нашем распоряжении материалов.

Рассматривая процесс формирования химического состава подземных вод, следует выделять две его стороны — формирование воды как растворителя и физико-химическое взаимодействие воды с минеральными компонентами породы.

Формирование воды как растворителя находится в тесной зависимости от физико-географических и геолого-гидрогеологических условий, причем эти условия определяют одну очень важную характеристику второго процесса — время, в течение которого вода находится в контакте с водовмещающими породами. Как отмечает М. С. Яншина (1959), время является превалирующим фактором в формировании солевого состава подземных вод. Характер же изменения этого состава во времени определяется различной устойчивостью основных анионов вод, причем роль их меняется в следующей последовательности:  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$  (Валашко, 1958).

Время взаимодействия воды с породой может колебаться от

нескольких лет до сотен тысяч и даже миллионов лет. Средняя скорость водообмена вод каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна оценивается в 80 лет (Бочевер и Ковалева, 1966). Следует ожидать, что в пределах водоносного горизонта скорость водообмена может изменяться в широких пределах, от единиц до сотен лет.

Химический состав подземных вод каменноугольных отложений определяется условиями выщелачивания пород. Поэтому содержание того или иного иона при прочих равных условиях зависит от растворимости минералов, в состав которых он входит, и длительности взаимодействия воды с породой. Относительную длительность этого взаимодействия можно оценить по содержанию в воде того или иного иона или же по соотношению некоторых из них. Основным требованием, предъявляемым к такому гидрохимическому показателю, является поступательный характер изменения величины его в широком диапазоне условий формирования вод. Необходимым условием также является относительно небольшое изменение его при поверхностном загрязнении подземных вод. Указанным требованиям лучше всего соответствует сульфатный ион, который был принят нами в качестве гидрохимического показателя относительной длительности взаимодействия вод с породами.

Характер изменения содержания главных ионов в подземных водах различной сульфатности представлен на рис. 1. При построении кривых данного рисунка в основном использованы результаты химических анализов вод среднего и нижнего карбона. Показанные на рисунках линии отражают изменение среднего содержания того или иного компонента. В пределах прямолинейных участков усреднение производилось с помощью метода наименьших квадратов, а на участках, где эта зависимость отличалась от прямолинейной, определялись интервальные средние значения.

Анализируя эти графики, нетрудно проследить основные особенности формирования ионного состава и гидрохимической зональности вод каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна.

Начальный этап формирования этих вод характеризуется относительно повышенным содержанием в подземных водах гидрокарбонатного иона и связанного с ним иона кальция. Среднее содержание магния в водах начального этапа по сравнению с кальцием относительно невелико. Соотношение магния и кальция в водах этого этапа определяется содержанием данных элементов в водовмещающих породах. По мере того, как сульфатность вод увеличивается, что в основном связано с ухудшением условий водообмена, характер поведения ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  испытывает существенные изменения. Ухудшение условий водообмена приводит к довольно значительному снижению содержания гидрокарбонатного иона, в среднем с 360 до 240 мг/л. При этом нарушается существовавшее ранее равновесие между ионами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

и концентрация последнего в подземной воде уменьшается в среднем с 80 до 40 мг/л. В тех же условиях гидрокарбонат магния более растворим. Поэтому содержание магния в подземной воде продолжает увеличиваться до достижения равновесия.

Изменение минерализации вод также отражает общий характер поведения основных ионов: вначале она увеличивается со 150—200 до 400—450 мг/л, а затем с уменьшением содержания гидрокарбонатов кальция и магния — снижается до 250—300 мг/л.

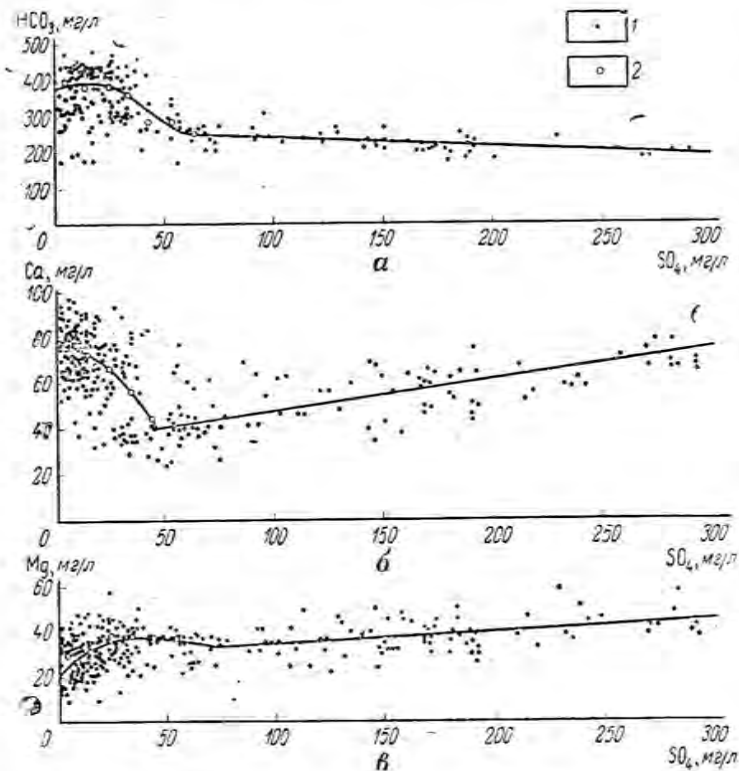


Рис. 1. Изменение содержания ионов  $\text{HCO}_3$  (а),  $\text{Ca}$  (б) и  $\text{Mg}$  (в) в зависимости от сульфатности вод:  
1 — отдельные значения; 2 — средние величины.

Содержание хлора, калия и натрия в гидрокарбонатных водах исследуемой территории относительно невелико. Концентрация хлора, например, в водах гидрокарбонатного типа обычно не превышает 10—12 мг/л. В водах гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатных она несколько повышается и достигает 15—20 мг/л. На участках же дренирования глубоких водоносных горизонтов, а также под влиянием поверхностного загрязнения содержание хлоридов может возрастать до 100—150 мг/л. Натрия и калия гидрокар-

бонатные воды содержат не более 20—30 мг/л, причем концентрация последнего в 3—5 раз меньше, чем натрия.

Начиная с интервала 50—70 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$ , как это видно из графиков, концентрация кальция и магния в подземных водах начинает возрастать за счет более растворимых сульфатов. В интервале 50—300 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$  изменение содержания кальция определяется следующим уравнением:

$$\text{Ca} = 33,1 + 0,14\text{SO}_4.$$

Для магния эта зависимость выражается уравнением:

$$\text{Mg} = 27,6 + 0,06\text{SO}_4.$$

Из приведенных уравнений следует, что с увеличением содержания сульфатного иона на 1 мг/л концентрация кальция и магния соответственно возрастает на 0,14 и 0,06 мг/л.

Минерализация вод ( $M$  — содержание сухого остатка, мг/л) в указанном интервале изменяется по уравнению:

$$M = 232,2 + 1,3\text{SO}_4.$$

Таким образом, начиная с интервала 50—70 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$  содержание кальция и магния в подземных водах изменяется главным образом в зависимости от их сульфатности.

Гидрохимическая зональность, как это отмечают Н. К. Игнатович (1950), М. А. Гатальский (1954) и др., обусловлена гидродинамическим фактором. В частности, М. А. Гатальский считает, что наличие в составе водовмещающих толщ соленосных, гипсоносных, карбонатных и других пород определяет только длительность этапа формирования того или иного типа вод, но не изменяет естественного хода процесса.

В границах исследуемой территории воды каменноугольных отложений, формирующиеся в пределах зоны активного водообмена, относятся главным образом к гидрокарбонатному и сульфатному типам с различным соотношением кальция и магния.

Прослеживая изменение содержания основных компонентов вод каменноугольных отложений в зависимости от их сульфатности, можно выделить ряд характерных гидрохимических типов, соответствующих определенным условиям формирования этих вод.

Особенностью начального этапа формирования вод карбона, как уже отмечалось выше, является преобладание кальция над магнием. Следовательно, этим условиям соответствуют гидрокарбонатный кальциевый и магниевый-кальциевый типы вод. Воды данных типов преимущественно распространены там, где известняки и доломиты карбона перекрыты песчано-глинистой толщей мезо-кайнозойских отложений, т. е. на площади периферических областей водоносных горизонтов.

Далее, по мере ухудшения условий водообмена, в связи с умень-

шением содержания гидрокарбонатного иона, соотношение между кальцием и магнием меняется в пользу магния. В этом случае вода может быть отнесена к гидрокарбонатному кальциево-магниевому типу. Специфической особенностью данного типа вод, приуроченных к отложениям среднего карбона, является высокое содержание фтора, нередко достигающее 6 мг/л. Содержание кальция и магния в гидрокарбонатных кальциево-магниевых водах понижается до 25—40 мг/л. Отношение магния к кальцию (мг/л) в водах среднего карбона достигает 1,5.

Воды гидрокарбонатного кальциево-магневого типа впервые были обнаружены в отложениях среднего карбона в окрестностях Москвы (Жуков и др., 1939). Как следует из рассмотренных выше особенностей формирования ионного состава вод каменноугольных столжений, при наличии соответствующих условий (наличие доломитов, отсутствие гипса) указанный тип вод может образоваться в пределах любого водоносного горизонта. Так, воды гидрокарбонатного кальциево-магневого типа распространены в отложениях нижнего карбона к западу от Калинина в районе деревень Дмитриевское, Буявино и Дурулино, а также в районе ст. Шаховской, городов Подольска и Рязани. В отложениях верхнего карбона воды аналогичного типа, но с относительно небольшим превышением магния над кальцием, установлены в районе Конаково, пос. Вербилки, г. Рошаль и др. Отношение магния к кальцию в водах верхнего карбона не превышает 0,7.

В сульфатно-гидрокарбонатном типе вод между кальцием и магнием сохраняется прежнее соотношение, т. е. магний преобладает над кальцием. В водах гидрокарбонатно-сульфатного типа преобладающим катионом обычно является кальций. Кальций преобладает над магнием также в сульфатных водах. В указанных типах вод сумма щелочных металлов ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) нередко превышает 25—30 мг-экв %. Чисто сульфатные кальциевые воды образуются в толще верхнего карбона, на участках, где она перекрыта загипсованными отложениями черны.

В пределах исследуемой территории в характере распространения выделенных гидрохимических типов вод наблюдается довольно четкая зональность, которая во многом определяется условиями залегания каменноугольных отложений.

Воды гидрокарбонатного кальциевого и магнево-кальциевого типов пользуются преимущественным распространением в периферических участках водоносных горизонтов. Кроме того, эти типы вод широко распространены в осевой зоне Окско-Цнинского вала, где каменноугольные известняки залегают непосредственно под четвертичными отложениями.

По мере погружения пород наблюдается последовательная смена типов вод от гидрокарбонатных кальциевых до сульфатных магнево-кальциевых или же кальциевых. Границы распространения сульфатно-гидрокарбонатных, гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатных вод во многом повторяет основные структурные особенно-

сти бассейна. На северо-западе его гидрохимические зоны вытянуты в меридиональном направлении, что совпадает с простиранием водоносных пород. В пределах центрального участка, от долины р. Волги до осевой зоны Владимиро-Шилковского прогиба, простирание гидрохимических зон также соответствует простиранию каменноугольных отложений. На юго-востоке и востоке территории бассейна характер распространения вод различных гидрохимических типов повторяет строение Окско-Цнинского вала и прилегающих к нему с запада и востока прогибов.

Однако необходимо отметить, что под влиянием ряда факторов — как естественных, так и искусственных, — описанная выше картина может сильно искажаться. Так, в долинах крупных рек, где происходит разгрузка глубоких водоносных горизонтов, нередко возникают гидрохимические аномалии. В пределах этих аномалий воды карбона содержат относительно повышенное, по сравнению с соседними участками, количество некоторых макро- и микро-элементов, причем по содержанию последних указанные аномалии можно довольно четко ограничить.

Значительная загипсованность выше- и нижележащих толщ, а также отсутствие выдержанных водоупоров в кровле и подошве каменноугольных отложений способствует формированию в этих отложениях смешанных вод сульфатно-гидрокарбонатного типа с высоким содержанием стронция. Воды данного типа зачастую формируются на участках неглубокого залегания загипсованных известняков и доломитов верхнего девона, а также в области развития пермских гипсоносных пород. При этом источником сульфатов и стронция является загипсованная толща верхнедевонских отложений.

Воды девонских отложений сульфатно-гидрокарбонатного типа, по нашим данным, содержат обычно 10—15 мг/л стронция. Воды карбона, формирующиеся в аналогичных гидрогеологических условиях, т. е. залегающие неглубоко от поверхности земли под толщей мезо-кайнозойских отложений, как правило, содержат мало стронция, не более 1—2 мг/л.

С увеличением глубины залегания водоносных пород содержание этого элемента в водах гидрокарбонатно-сульфатного типа нижнего карбона увеличивается до 12—13 мг/л (г. Балашиха), а верхнего девона — до 29 мг/л (г. Тула).

В ряде случаев значительные изменения химического состава вод каменноугольных отложений наблюдаются также в черте городов и крупных населенных пунктов. Специфической особенностью этих изменений, вызванных поверхностным загрязнением подземных вод, как правило, является резкое увеличение содержания в воде некоторых скважин хлоридов, органических и азотистых соединений. При этом содержание фтора в загрязненной воде обычно уменьшается.

Таким образом, химический состав и гидрохимическая зональность вод каменноугольных отложений формируются главным об-

разом в зависимости от условий их залегания, которые определяют характер питания и дренирования водоносных горизонтов. Образование же гидрохимических аномалий в пределах тех или иных участков водоносных горизонтов обусловлено либо дренирующим влиянием речных долин, либо химическим составом водовмещающих пород и, наконец, поверхностным загрязнением вод. В последнее время на формирование химического состава вод оказывает существенное влияние характер их использования. Значительное снижение пьезометрического уровня водоносных горизонтов на участках их интенсивной эксплуатации способствует поступлению в пределы этих горизонтов воды совершенно отличного химического состава из выше- или нижележащих отложений.

### 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФТОРА В ВОДАХ КАРБОНА

Наличие связи между содержанием фтора в подземных водах и условиями их формирования определяет возможность применения в качестве основного метода исследования метода гидрохимического картирования.

Объем фактического материала, использованного при составлении схематических карт распространения фтора в подземных водах, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Содержание фтора в воде эксплуатационных на воду скважин

Водоносный комплекс	Число скважин с содержанием фтора в воде (мг/л)			
	до 0,5	от 0,5 до 1,5	от 1,5 до 3,0	более 3,0
Верхний карбон . . . . .	307	126	37	6
Средний карбон . . . . .	124	223	140	67
Нижний карбон . . . . .	167	40	15	27
Всего . . . . .	598	389	192	100
% . . . . .	46,5	30,5	15,0	8,0

Из таблицы видно, что 77% скважин дает воду с содержанием фтора менее 1,5 мг/л. Однако из этого не следует, что воды карбона бедны фтором, так как данные таблицы в основном характеризуют размещение эксплуатационных на воду скважин в границах исследуемой территории. Наибольшее число таких скважин расположено в периферических областях водоносных горизонтов, в пределах которых распространены подземные воды с относительно небольшим содержанием фтора.

На картах выделены зоны преимущественного распространения вод с концентрацией фтора (в мг/л): до 0,5; от 0,5 до 1,5; от 1,5 до 3,0 и более 3,0. Такая градация наилучшим образом отвечает санитарным требованиям к качеству воды, используемой для питьевых целей. Так, первая зона соответствует области развития вод с недостаточным количеством фтора. Наиболее благоприятными по содержанию фтора являются воды второй зоны. Воды третьей и четвертой зон содержат фтора больше предельно допустимой нормы, принятой санитарными правилами.

На всех картах также выделены области распространения вод с содержанием сухого остатка (в г/л) до 1,0; от 1,0 до 3,0 и более 3,0.

#### Верхний карбон

Карта распространения фтора в водах верхнего карбона (рис. 2) составлена по данным опробования 476 скважин, расположенных в 242 пунктах, в том числе: в Московской области — 184, Калининской — 25 и Владимирской — 35. В границах выделенных зон она показывает содержание фтора в нижне- и верхнегжельском водоносных горизонтах.

Первая зона (до 0,5 мг/л фтора) широкой полосой (70—90 км) простирается вдоль границы распространения нижнегжельского (Сзг<sub>1</sub>) водоносного горизонта. В пределах ее расположена почти вся область, где указанный горизонт является первым от поверхности водоносным горизонтом карбона. Лишь на востоке бассейна, на территории Владимирской области, в первую зону входит значительная площадь распространения верхнегжельских отложений, слагающих здесь северную оконечность Окско-Цнинского вала. Относительно небольшие по площади участки верхнегжельских отложений в пределах первой зоны развиты также на водоразделе рек Медведицы и Волги и в районе Клинско-Дмитровской гряды.

Водоносные породы верхнего карбона в первой зоне почти повсеместно залегают под толщей мезо-кайнозойских отложений, лишь на крайнем северо-западе, к северу от д. Моркины Горы, а также на восточном и западном склонах Окско-Цнинского вала, к северу от линии, проходящей через города Гусь-Хрустальный — Меленки, водоносные горизонты перекрыты пермскими породами.

Мощность отложений, залегающих в кровле водоносного горизонта верхнего карбона, относительно невелика. За редким исключением она не превышает 50—70 м. Однако даже там, где толщина мезо-кайнозойских пород достигает 150—180 м, как это имеет место в осевой зоне Клинско-Дмитровской гряды, формируются бедные фтором воды гидрокарбонатного магниево-кальциевого типа с минерализацией до 300—350 мг/л (табл. 3). Формирование таких вод можно объяснить характером питания водоносных горизонтов карбона. Судя по соотношению пьезометрических уровней, в рай-

оне Клиньско-Дмитровской гряды возможно перетекание вод мезо-кайнозойских отложений через толщу глинистых образований. Воды же мезо-кайнозойских отложений содержат мало фтора, до 0,2—0,3 мг/л. Поступая в пределы водоносных горизонтов верхнего карбона, они разбавляют воды этих горизонтов.

Иная картина наблюдается в долинах рек, дренирующих водоносные горизонты. Так, на северо-западном склоне Клиньско-Дмит-

скую 25—30 м. Все это свидетельствует о несравненно более лучших условиях питания нижнегжельского водоносного горизонта на данном участке, по сравнению с осевой зоной Клиньско-Дмитровской гряды. Однако, несмотря на это, ряд скважин, расположенных в долине р. Сестры, дает воду из нижнегжельских отложений с содержанием фтора до 1,0—1,5 мг/л. Формирование таких вод можно объяснить дренирующим влиянием р. Сестры, благодаря которому в пределы нижнегжельского водоносного горизонта поступают богатые фтором воды нижележащей толщи среднекаменноугольных отложений.

Сокращение ширины первой зоны в долинах рек Медведицы, Волги, Шоши, Ламы, Клязьмы и др., а также на участке, прилегающем к долине р. Москвы, в значительной мере обусловлено дренирующим влиянием этих рек.

Следует также отметить, что на ряде участков скважины из нижнегжельских отложений дают воду с содержанием фтора более 0,5 мг/л, причем это наблюдается только по результатам отдельных анализов. Значительная часть таких скважин расположена к северо-западу от Москвы. Так, в районе ст. Сходня содержание фтора в воде отдельных скважин, вскрывших нижнегжельский водоносный горизонт, колебалось от 0,1—0,2 до 1,3—1,5 мг/л. Такой широкий размах колебаний содержания фтора в подземных водах, по-видимому, определяется условиями залегания нижнегжельского водоносного горизонта. Относительная невыдержанность глин кривянской толщи, залегающих в подошве нижнегжельских отложений, благоприятствует перетеканию богатых фтором вод среднего карбона. Однако отмеченное явление наблюдается сравнительно редко. В воде скважин, расположенных на территории Химкинского, Мытищинского, Щелковского и Балашихинского районов, содержание фтора более 0,5 мг/л установлено всего лишь в 63 случаях из 450.

Вторая зона (от 0,5 до 1,5 мг/л фтора) занимает сравнительно небольшую площадь. Ширина ее в междуречье Волги и Клязьмы колеблется от 25 до 50—60 км, максимальных значений она достигает в долинах этих рек. На западном крыле синеклизы, а также на склонах Окско-Цнинского вала ширина зоны сокращается до 5—15 км.

В границах зоны первым от поверхности водоносным горизонтом карбона является верхнегжельский, который здесь почти повсеместно перекрыт довольно выдержанной толщиной юрских, а на отдельных участках пермских и меловых отложений. В междуречье Волги и Клязьмы граница пермских отложений почти совпадает с изолинией 1,5 мг/л фтора. Пермские отложения также широко развиты на северо-западе района, к северу от с. Горицы. В районе Окско-Цнинского вала пермские отложения перекрывают всю зону.

Некоторое ухудшение условий водообмена, наличие на ряде участков в кровле верхнегжельского водоносного горизонта пермских

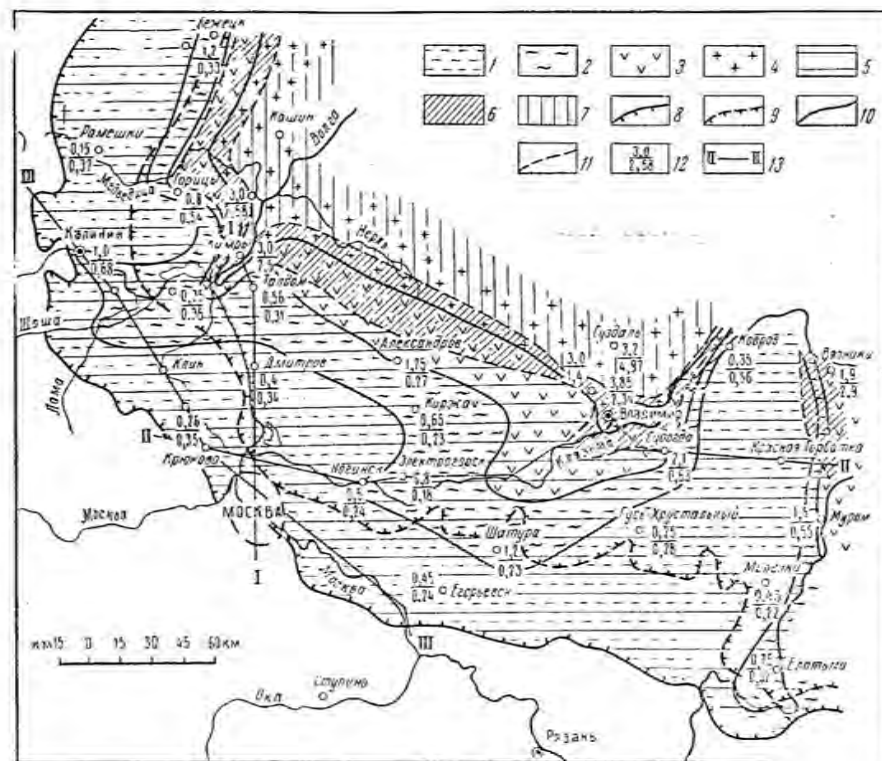


Рис. 2. Схематическая карта распространения фтора в водах верхнего карбона. Содержание фтора, мг/л: 1 — до 0,5; 2 — от 0,5 до 1,5; 3 — от 1,5 до 3,0; 4 — свыше 3,0. Минерализация, г/л: 5 — до 1; 6 — от 1 до 3; 7 — свыше 3. Схематизированные границы распространения водоносных горизонтов: 8 — верхнегжельского ( $C_3G_2$ ); 9 — нижнегжельского ( $C_2G_1$ ); 10 — изолинии фтора; 11 — изолинии минерализации; 12 — скважины: числитель — содержание фтора, мг/л, знаменатель — минерализация, г/л; 13 — линии разрезов.

ровской гряды к долине р. Сестры приурочена сравнительно небольшая гидрохимическая аномалия, выделяемая по содержанию фтора. В границах этой аномалии нижнегжельский водоносный горизонт залегает сравнительно неглубоко. Мощность мезо-кайнозойских отложений в кровле горизонта составляет 80—100 м. Юрские глины, входящие в состав этих отложений, на ряде участков размыты или имеют относительно небольшую мощность, не превышаю-



## Химический состав вод верхнего карбона

Местоположение скважины	Глубина скважины, м	Индекс горизонты	Содержание компонентов, мг/л						Формула Карбона	
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sp <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		F <sup>-</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Первая зона										
сел. Раменки . . . . .	100,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	64,3	29,7	0,3	341,7	5,0	30,7	0,15	M 0,32 HCO <sub>3</sub> 85Cl13SO <sub>2</sub> Ca52Mg37(Na+K)11
п. Васильевский Мох . . . . .	70,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	85,0	26,8	0,7	390,5	22,0	3,0	0,35	M 0,35 HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>2</sub> 7Cl2 Ca61Mg31(Na+K)8
г. Клань . . . . .	91,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	72,9	28,0	не опр.	318,0	12,5	3,0	0,45	M 0,31 HCO <sub>3</sub> 95SO <sub>2</sub> 4Cl1 Ca60Mg38(Na+K)2
г. Егорьевск . . . . .	26,5	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	59,6	14,6	.	201,4	25,7	22,5	0,45	M 0,21 HCO <sub>3</sub> 74Cl14SO <sub>2</sub> 12 Ca63Mg27(Na+K)10
г. Гусь-Хрустальный . . . . .	100,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	64,3	26,8	0,8	305,1	8,0	21,7	0,25	M 0,29 HCO <sub>3</sub> 87Cl11SO <sub>2</sub> 2 Ca55Mg38(Na+K)7
г. Ковров . . . . .	100,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	85,8	38,6	1,0	292,9	95,5	141,5	0,35	M 0,56 HCO <sub>3</sub> 45Cl37SO <sub>2</sub> 18 Ca41(Na+K)30Mg29
г. Фрязино . . . . .	106,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	66,9	30,2	не опр.	372,2	10,3	4,8	0,35	M 0,32 HCO <sub>3</sub> 95SO <sub>2</sub> 3Cl2 Ca52Mg38(Na+K)10
сел. Меленки . . . . .	76,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	60,0	13,6	0,5	256,3	8,0	3,9	0,45	M 0,22 HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>2</sub> 4Cl2 Ca67Mg25(Na+K)8
Вторая зона										
сел. Горыца . . . . .	99,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	95,6	46,2	1,6	402,8	155,4	5,0	0,80	M 0,54 HCO <sub>3</sub> 66SO <sub>2</sub> 32Cl2 Ca48Mg38(Na+K)14
Третья зона										
г. Конаково . . . . .	76,5	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	66,1	42,6	2,2	451,5	3,0	4,0	0,85	M 0,35 HCO <sub>3</sub> 98Cl11SO <sub>2</sub> 1 Mg46Ca44(Na+K)10
г. Талдом . . . . .	145,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	73,5	27,1	не опр.	348,0	20,2	3,8	0,60	M 0,31 HCO <sub>3</sub> 92SO <sub>2</sub> 7Cl1 Ca59Mg36(Na+K)5
г. Киржач . . . . .	100,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	51,7	18,2	1,5	244,1	18,0	5,3	0,65	M 0,23 HCO <sub>3</sub> 87SO <sub>2</sub> 8Cl5 Ca55Mg33(Na+K)12
п. Покров . . . . .	80,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	48,9	28,6	1,3	311,2	8,6	6,0	0,90	M 0,26 HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>2</sub> 3Cl3 Ca45Mg34(Na+K)21
г. Павловский Посад . . . . .	67,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	63,5	25,7	не опр.	280,7	15,0	9,0	0,60	M 0,27 HCO <sub>3</sub> 89SO <sub>2</sub> 6Cl5 Ca60Mg40
г. Шагура . . . . .	106,0	C <sub>3</sub> g <sub>1</sub>	51,8	20,0	.	256,3	6,0	3,0	1,20	M 0,23 HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>2</sub> 3Cl3 Ca58Mg37(Na+K)5
дер. Правда . . . . .	91,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	220,4	136,2	2,3	317,3	834,3	16,7	2,20	M 1,39 SO <sub>2</sub> 75HCO <sub>3</sub> 23Cl2 Mg49Ca48(Na+K)3
сел. Селково (в 8,5 км к СВ от с. Константиново) . . . . .	155,8	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	83,0	42,8	не опр.	451,0	38,5	4,4	1,60	M 0,42 HCO <sub>3</sub> 89SO <sub>2</sub> 10Cl1 Ca50Mg42(Na+K)8
пос. Лакниский . . . . .	60,5	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	78,1	32,8	2,4	305,1	91,0	8,9	1,95	M 0,38 HCO <sub>3</sub> 70SO <sub>2</sub> 27Cl3 Ca55Mg38(Na+K)7
г. Судогда . . . . .	75,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	126,0	46,2	2,6	360,0	240,0	5,5	2,10	M 0,63 HCO <sub>3</sub> 53SO <sub>2</sub> 45Cl2 Ca57Mg34(Na+K)9
г. Вязники . . . . .	130,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	537,0	132,5	9,4	170,8	1812,2	130,1	1,90	M 2,90 SO <sub>2</sub> 86Cl18HCO <sub>3</sub> 6 Ca61Mg25(Na+K)14
г. Муром . . . . .	120,0	C <sub>3</sub> g <sub>2</sub>	137,3	33,9	1,0	341,7	199,6	2,8	1,50	M 0,56 HCO <sub>3</sub> 56SO <sub>2</sub> 43Cl1 Ca69Mg28(Na+K)3

Местоположение скважины	Глубина скважины, м	Индекс горной зоны	Содержание компонентов, мг/л						Формула Кurlова	
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Str <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>		F <sup>-</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Четвертая зона										
дер. Неклюдово	100,2	C <sub>3</sub> G <sub>2</sub>	546,8	97,3	Не опр.	308,0	1562,9	27,6	3,00	M 2,58 SO <sub>4</sub> 85HCO <sub>3</sub> 13Cl2 Ca71Mg22(Na+K)7
г. Дубна	80,0	C <sub>3</sub> G <sub>2</sub>	220,4	122,8	13,8	230,0	898,7	11,5	4,05	M 1,51 SO <sub>4</sub> 76HCO <sub>3</sub> 22Cl2 Ca45Mg44(Na+K)11
с. Ново-Александрово	112,0	C <sub>3</sub> G <sub>2</sub>	174,3	79,0	8,0	219,7	565,8	34,8	3,00	M 1,00 SO <sub>4</sub> 71HCO <sub>3</sub> 22Cl6 Ca55Mg39(Na+K)8
г. Владимир	130,0	C <sub>3</sub> G <sub>2</sub>	489,0	90,0	7,0	231,9	1459,6	67,7	3,35	M 2,34 SO <sub>4</sub> 84HCO <sub>3</sub> 10Cl6 Ca68Mg20(Na+K)12
дер. Сельцо (в 1 км к СЗ от г. Суздаль)	183,6	C <sub>3</sub> G <sub>2</sub>	509,2	212,8	Не опр.	91,5	2468,4	620,7	3,00	M 4,97 SO <sub>4</sub> 73Cl25HCO <sub>3</sub> 2 (Na+K)39Ca36Mg25

гипсоносных пород определяют формирование в пределах второй зоны вод несколько повышенной минерализации. На северо-западе района, в Калининской области, а также на востоке, у северной оконечности Окско-Цнинского вала, граница второй зоны (изолиния 1,5 мг/л фтора) почти совпадает с изолинией, соответствующей содержанию сухого остатка 1 г/л. На восточном склоне Окско-Цнинского вала к северу от пос. Красная Горбатка общая минерализация воды второй зоны превышает 1 г/л.

По химическому составу подземные воды второй зоны относятся преимущественно к гидрокарбонатному магниево-кальциевому типу. В области развития пермских загипсованных пород распространены сульфатно-гидрокарбонатные магниево-кальциевые воды (см. табл. 3).

Третья зона (от 1,5 до 3,0 мг/л фтора) занимает также небольшую площадь. Ширина ее колеблется от 5—10 км на западе и востоке до 20—35 км в центральных районах.

В зоне почти повсеместно, за исключением участка к юго-востоку от линии, проходящей по долине р. Колокши, верхнекаменноугольные отложения перекрыты толщей верхнепермских, а на склонах Окско-Цнинского вала и нижнепермских пород.

Пресные воды гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатного типов развиты в основном на тех участках, где отсутствуют пермские отложения. На восточном склоне северной оконечности Окско-Цнинского вала распространены сульфатные воды с минерализацией более 3,0 г/л (см. табл. 3).

Воды третьей зоны в основном используются на территории Владимирской области.

Четвертая зона характеризуется распространением вод с содержанием фтора более 3,0 мг/л. В границах зоны верхнекаменноугольные отложения повсеместно залегают под верхнепермскими, а на отдельных участках и нижнепермскими отложениями. Значительная загипсованность этих отложений и сравнительно затрудненные условия водообмена в основном определяют формирование здесь сульфатных кальциевых вод с минерализацией 2—3 г/л и более. Характерно присутствие в этих водах стронция до 10—12 мг/л (см. табл. 3).

Анализируя характер изменения концентрации фтора по площади распространения водоносных горизонтов, нетрудно заметить, что общая картина этого изменения во многом определяется структурными особенностями Московской синеклизы. Так, простирающиеся выделенных зон и их конфигурация в общем совпадают с направлением границ распространения каменноугольных и пермских отложений. На западе района, к северу от долины р. Медведицы, направление изолиний совпадает с западной границей распространения верхнегжельских отложений. В междуречье Медведицы и Волги, а также на участке Талдом—Кольчугино, изолинии фтора следуют почти параллельно границе песчано-глинистых образова-

ний татарского яруса. На востоке территории зоны огибают Окско-Цинский вал.

Однако на участках, прилегающих к долинам крупных рек, таких как Волга, Шоша с Ламой, Клязьма и др., общая конфигурация изолиний фтора не отражает условий залегания каменноугольных отложений. В пределах этих участков происходит разгрузка вод нижележащих горизонтов. Последние, смешиваясь в тех или иных соотношениях с водами верхнего карбона, образуют гидрохимические аномалии, отличительной особенностью которых является сравнительно высокое содержание фтора в подземных водах. Нередко в пределах аномалий формируются разнообразные по химическому составу воды с высоким содержанием хлоридов, сульфатов, стронция и некоторых других компонентов.

Наиболее выраженная аномалия приурочена к долине Волги. Так, в районе г. Калинина в нижнегжельских отложениях наряду с гидрокарбонатными магниевыми-кальциевыми водами, содержащими сухого остатка до 300—350 мг/л, распространены сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые воды с минерализацией до 500—700 и даже 1000 мг/л. Вода ряда скважин содержит много хлоридов (до 100—150 мг/л  $Cl^-$ ) и сульфатов (до 150—200 мг/л  $SO_4^{2-}$ ). В ряде случаев отмечается присутствие сероводорода в количестве до 3—4 мг/л. По предположению В. Г. Хименкова (1928), формирование таких вод вызвано влиянием поверхностного загрязнения. По мнению других исследователей (Жуков и др., 1939), это предположение не совсем обосновано, так как вода предполагаемых участков загрязнения содержит сравнительно мало соединений азота.

На наш взгляд, одной из основных причин образования вод с высоким содержанием хлоридов, сульфатов и других компонентов является дренажное влияние Волги.

Тем не менее возможность загрязнения вод верхнего карбона все же не исключена, поскольку изолирующая способность перекрывающих водоносный горизонт толщ незначительна.

Дренажное влияние Волги не везде проявляется одинаково, что, по-видимому, связано с различной водопроницаемостью пород, подстилающих водоносный комплекс верхнего карбона. Так, на участке долины реки от Калинина до плотины Волжского водохранилища, хотя и наблюдается формирование вод с относительно повышенным содержанием фтора, однако эти воды по содержанию других компонентов сравнительно мало отличаются от вод водораздельных пространств.

Участок долины реки ниже плотины Волжского водохранилища характеризуется развитием сульфатных вод с минерализацией более 1,5 г/л. Содержание фтора в этих водах колеблется от 2,7 до 4,0 мг/л (г. Дубна). Пробуренные здесь скважины нередко самоизливаются. Вода одной из таких самоизливающихся скважин сульфатного магниевых-кальциевого типа содержала 3,65 мг/л фтора и

13,8 мг/л стронция. Содержание сухого остатка составляло 2,0 г/л. Необходимо отметить, что в пределах этого участка в водах аллювиальных отложений содержание фтора нередко достигает 1,0 мг/л. Эти воды также отличаются повышенной сульфатностью.

Следовательно, там, где дренирование водоносного горизонта долиной Волги облегчено, наблюдается изменение химического состава не только вод верхнего карбона, но также и грунтовых вод.

В долине р. Клязьмы на значительном ее протяжении существенных изменений химического состава вод верхнегжельских отложений не наблюдается. Однако характер распространения фтора в водах этих отложений также во многом определяется дренирующим влиянием этой реки и впадающих в нее притоков. В долине Клязьмы от пос. Лакинский почти до г. Коврова формируются воды гидрокарбонатно-сульфатного или сульфатного типа. Формирование вод такого состава определяется как дренирующим влиянием реки, так и развитием на ряде участков пермских гипсоносных отложений.

### Средний карбон

Подземные воды среднего карбона наиболее богаты фтором. Максимальные концентрации этого элемента (5—6 мг/л) установлены в воде скважин, расположенных в Клину, Москве и Коломне. Почти 40% скважин, эксплуатирующих водоносные горизонты среднего карбона, дает воду с содержанием фтора более 1,5 мг/л и лишь 22% — менее 0,5 мг/л.

Изменение содержания фтора по площади распространения водоносных пород среднего карбона показано на карте (рис. 3), которая составлена по результатам опробования воды 554 скважин, расположенных в 453 пунктах, в том числе: в Московской области — 388, Калининской — 30 и Рязанской — 35 пунктов. На карте выделены четыре зоны с содержанием фтора в подземной воде (в мг/л): до 0,5; от 0,5 до 1,5; от 1,5 до 3,0 и более 3,0.

Первая зона (до 0,5 мг/л фтора) широкой полосой простирается вдоль западной и южной границ распространения каширских отложений. На западе и юго-западе ширина этой полосы достигает 50—70 км. На юге и юго-востоке она значительно сокращается.

В границах первой зоны распространены мячковско-подольский и каширский водоносные горизонты, к востоку от г. Каширы мячковско-подольский водоносный горизонт отсутствует. К западу от линии Волоколамск — Можайск указанные горизонты залегают в основном под четвертичными образованиями. К востоку же от этой линии наряду с четвертичными образованиями в кровле горизонтов залегают юрские и меловые породы. Последние особенно широко развиты в области Владимиро-Шилковского прогиба. Мощность мезо-кайнозойских отложений в первой зоне варьирует в широких пределах. На водораздельных пространствах она дости-

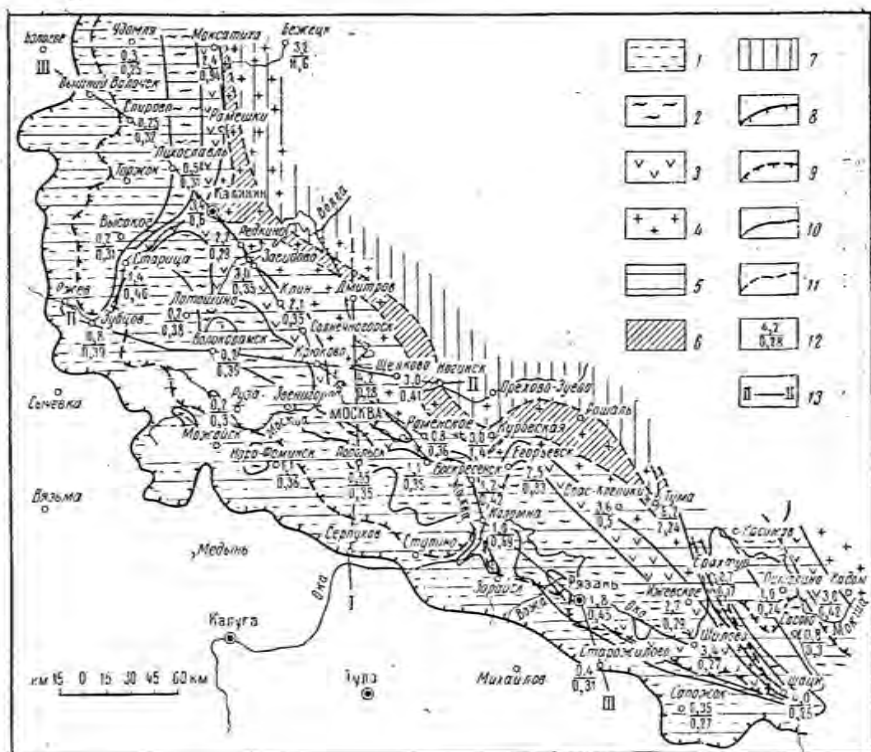


Рис. 3. Схематическая карта распространения фтора в водах среднего карбона: Содержание фтора, мг/л: 1 — до 0,5; 2 — от 0,5 до 1,5; 3 — от 1,5 до 3,0; 4 — свыше 3,0. Минерализация, г/л: 5 — до 1; 6 — от 1 до 3; 7 — свыше 3. Схематизированные границы распространения водоносных горизонтов. 8 — мячковско-подольского ( $C_{pd+mc}$ ); 9 — каширского ( $C_{ks}$ ); 10 — изолинии фтора; 11 — изолинии минерализации; 12 — скважины: числитель — содержание фтора, мг/л, знаменатель — минерализация, г/л; 13 — линии разрезов.

гает 50—70, а на отдельных участках — 90 м. В бортах же долин рек породы среднего карбона нередко обнажаются.

Относительно неглубокое залегание водоносных горизонтов, значительная трещиноватость, а на ряде участков и закарстованность водовмещающих пород создают весьма благоприятные условия для формирования здесь пресных преимущественно гидрокарбонатных магниево-кальциевых вод с минерализацией до 0,3—0,4 г/л (табл. 4).

Наиболее бедные по содержанию фтора подземные воды первой зоны формируются в пределах водораздельных пространств. По направлению к дренирующим долинам содержание фтора в подземных водах повышается. Гидрохимические аномалии с повышенным содержанием фтора установлены в долинах Волги, Ламы, Рузы, Москвы и других рек.

К западу от г. Наро-Фоминска выделена гидрохимическая аномалия, в пределах которой содержание фтора в подземных водах каширских отложений достигает 2,1 мг/л. Формирование вод с таким содержанием фтора, по-видимому, связано с флюоритовой минерализацией, которая характерна для каширских отложений.

В пределах зоны воды каширских отложений в основном используются на площади периферической полосы, где эти отложения залегают под четвертичными или мезозойскими отложениями. На остальной территории для водоснабжения используется мячковско-подольский водоносный горизонт. Нередко эти горизонты эксплуатируются совместно.

Вторая зона (0,5—1,5 мг/л фтора) по сравнению с первой занимает относительно небольшую площадь. Ширина полосы, в пределах которой распространены воды с таким содержанием фтора, обычно не превышает 20—40 км. К востоку от линии Егорьевск — Луховицы эта полоса расширяется до 50—60 км.

В границах описываемой зоны первым от поверхности водоносным горизонтом среднего карбона является мячковско-подольский. Указанный горизонт на значительной территории перекрыт мезокайнозойскими, а на отдельных участках и верхнекаменноугольными отложениями.

Подземные воды описываемой зоны по химическому составу и минерализации почти не отличаются от вод первой зоны (см. табл. 4). Некоторое различие отмечено в содержании сульфатов и в величине отношений магния к кальцию, которые несколько выше по сравнению с водами первой зоны.

На площади второй зоны в основном эксплуатируется мячковско-подольский водоносный горизонт. Каширский горизонт эксплуатируется в районе Коломны, Рязани и ряде других пунктов Рязанской области.

Третья зона (1,5—3,0 мг/л фтора) наибольшей ширины (35—45 км) достигает на участке Волжского водохранилища и в долине Оки, где река делает крутой изгиб от Шилова на Касимов.

В пределах этой зоны водоносный комплекс среднего карбона почти повсеместно, за исключением участка южнее линии, проходящей от г. Спас-Клепики на Касимов, перекрыт верхнекаменноугольными отложениями. Последние же в свою очередь залегают под довольно выдержанной толщей мезокайнозойских отложений. На крайнем северо-западе, в районе ст. Максатиха, на породах среднего карбона лежат верхнекаменноугольные и верхнепермские отложения.

По химическому составу, минерализации и содержанию фтора воды третьей зоны отличаются значительным разнообразием (см. табл. 4). На водораздельных пространствах, где мячковско-подольский водоносный горизонт питается за счет вод вышележащих толщ, распространены воды гидрокарбонатного кальциево-магниевого типа с минерализацией 0,3—0,4 г/л. В долинах же рек питание горизонта в той или иной степени осуществляется за счет вод

Химический состав вод среднего карбона

Местоположение скважины	Глубина скважины, м	Индекс горизонта	Содержание компонентов, мг/л						Формула Курлова					
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>		F <sup>-</sup>				
											4	5	6	7
1	2	3											11	
Первая зона														
пос. Удомля	36,0	C <sub>2</sub> pd + mc	83,0	24,8	0,5	329,5	4,0	8,4	0,25	M 0,32	HCO <sub>3</sub> 94Cl4 Ca79Mg26(Na+K)2			
пос. Спирово	68,0	C <sub>2</sub> pd + mc	80,9	20,2	0,9	390,5	0,5	2,8	0,25	M 0,32	HCO <sub>3</sub> 99Cl1 Ca60Mg29(Na+K)11			
пос. Высокое	42,0	C <sub>2</sub> ks	85,8	20,9	0,2	366,1	4,0	7,4	0,20	M 0,31	HCO <sub>3</sub> 95Cl3SO <sub>4</sub> 2 Ca67Mg27(Na+K)6			
сел. Лотошино	65,0	C <sub>2</sub> pd + mc	97,1	28,8	не опр.	453,0	2,6	4,4	0,20	M 0,38	HCO <sub>3</sub> 98SO <sub>4</sub> 1 Ca64Mg31(Na+K)5			
г. Руза	90,0	C <sub>2</sub> pd + mc	80,0	19,7	.	360,0	2,5	2,4	0,20	M 0,30	HCO <sub>3</sub> 98Cl1 Ca67Mg27(Na+K)6			
пос. Михнево	72,0	C <sub>2</sub> pd + mc	77,2	21,4	.	326,4	12,0	2,5	0,35	M 0,28	HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>4</sub> Cl2 Ca68Mg31(Na+K)1			
г. Луховицы	82,0	C <sub>2</sub> pd + mc	101,1	29,4	.	436,0	10,0	13,0	0,35	M 0,40	HCO <sub>3</sub> 92Cl5SO <sub>4</sub> 3 Ca65Mg31(Na+K)4			
пос. Саложок	70,0	C <sub>2</sub> ks	64,1	17,0	1,2	292,9	22,0	2,0	0,35	M 0,27	HCO <sub>3</sub> 89SO <sub>4</sub> Cl3 Ca60Mg26(Na+K)14			
Вторая зона														
г. Лихославль	83,0	C <sub>2</sub> pd + mc	92,2	18,5	0,5	390,5	4,0	2,5	0,50	M 0,31	HCO <sub>3</sub> 98SO <sub>4</sub> 1Cl1 Ca70Mg23(Na+K)7			
Третья зона														
сел. Румянцево	140,0	C <sub>2</sub> pd + mc	82,5	29,4	не опр.	415,0	7,5	1,5	1,30	M 0,35	HCO <sub>3</sub> 96SO <sub>4</sub> 4 Ca58Mg34(Na+K)8			
г. Бронницы	46,7	C <sub>2</sub> pd + mc	85,2	25,6	.	390,5	12,5	2,3	1,10	M 0,35	HCO <sub>3</sub> 95SO <sub>4</sub> Cl1 Ca63Mg31(Na+K)6			
г. Воскресенск	80,0	C <sub>2</sub> pd + mc	55,2	21,6	.	210,5	40,0	10,5	1,40	M 0,23	HCO <sub>3</sub> 74SO <sub>4</sub> 18Cl8 Ca59Mg38(Na+K)1			
сел. Поляны	92,0	C <sub>2</sub> pd + mc	70,1	37,7	4,9	390,5	59,2	18,8	1,20	M 0,43	HCO <sub>3</sub> 80SO <sub>4</sub> 14Cl6 Ca42Mg38(Na+K)20			
г. Сасово	40,0	C <sub>2</sub> ks	62,1	28,0	2,2	329,5	25,0	5,5	0,80	M 0,30	HCO <sub>3</sub> 89SO <sub>4</sub> 8Cl2 Ca51Mg38(Na+K)7			
сел. Пятельно	55,5	C <sub>2</sub> ks	60,0	19,5	1,8	280,7	5,0	6,4	1,00	M 0,24	HCO <sub>3</sub> 94Cl4SO <sub>4</sub> 2 Ca61Mg33(Na+K)5			
г. Клип	169,0	C <sub>2</sub> pd + mc	60,0	40,2	не опр.	390,0	25,0	4,0	2,10	M 0,35	HCO <sub>3</sub> 90SO <sub>4</sub> 8 Mg46Ca42(Na+K)12			
пос. Рамски-II	141,0	C <sub>2</sub> pd + mc	59,9	31,8	.	336,1	16,5	3,5	1,60	M 0,29	HCO <sub>3</sub> 91SO <sub>4</sub> 6 Ca50Mg43(Na+K)7			
г. Егорьевск	110,0	C <sub>2</sub> pd + mc	54,5	24,2	.	195,0	76,5	3,0	2,50	M 0,33	HCO <sub>3</sub> 64SO <sub>4</sub> 32 Ca54Mg40(Na+K)6			
г. Рязань	54,0	C <sub>2</sub> pd	69,7	47,7	9,8	353,9	118,0	16,7	2,20	M 0,47	HCO <sub>3</sub> 66SO <sub>4</sub> 22Cl12 Ca47Mg45(Na+K)9			
сел. Ижевское	115,0	C <sub>3</sub> pd + mc	29,7	31,9	2,8	268,5	25,0	53,2	2,70	M 0,34	HCO <sub>3</sub> 68Cl23SO <sub>4</sub> 8 Mg40(Na+K)39Ca21			
сел. Путятино	123,0	C <sub>2</sub> ks	48,1	31,6	не опр.	219,7	91,4	15,6	1,70	M 0,33	HCO <sub>3</sub> 61SO <sub>4</sub> 35Cl4 Mg44Ca40(Na+K)16			
пос. Чучково	240,0	C <sub>2</sub> pd + mc	58,1	42,8	3,4	353,9	79,1	8,9	2,90	M 0,40	HCO <sub>3</sub> 75SO <sub>4</sub> 21Cl3 Mg46Ca38(Na+K)14			

Местоположение скважины	Глубина скважины, м	Индекс горизонта	Содержание компонентов, мг/л						F <sup>-</sup>	Формула Курлова
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Четвертая зона										
г. Бежецк	187,0	C <sub>2</sub> pd + mc	513,0	291,8	8,9	48,8	3421,3	3499,6	3,20	M 11,6 Cl58SO <sub>4</sub> 42 (Na+K)71Mg17Ca15
г. Калинин	140,1	C <sub>2</sub> pd + mc	85,0	28,4	не опр.	274,6	205,0	45,0	3,40	M 0,61 HCO <sub>3</sub> 44SO <sub>4</sub> 2Cl12 Ca41(Na+K)35Mg23
г. Красногорск	120,0	C <sub>2</sub> pd + mc	50,5	40,1	"	352,7	12,5	5,2	3,00	M 0,31 HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>4</sub> 4 Mg53Ca41(Na+K)6
пос. Фосфоритный	156,0	C <sub>2</sub> pd + mc	73,1	67,2	"	189,2	258,2	5,0	4,00	M 0,52 SO <sub>4</sub> 61HCO <sub>3</sub> 35 Mg58Ca41
пос. Куровское	125,0	C <sub>2</sub> mc	244,6	122,5	"	238,0	871,5	11,0	3,00	M 1,40 SO <sub>4</sub> 80HCO <sub>3</sub> 17Cl13 Ca54Mg44(Na+K)2
г. Ликино-Дулево	183,0	C <sub>2</sub> mc	451,7	269,6	"	91,5	2222,0	32,5	3,10	M 3,10 SO <sub>4</sub> 95HCO <sub>3</sub> 3Cl2 Ca48Mg47(Na+K)5
г. Клепик	131,0	C <sub>2</sub> ks + pd	62,0	52,0	27,7	244,0	182,8	18,4	3,60	M 0,50 HCO <sub>3</sub> 48SO <sub>4</sub> 46Cl16 Mg51Ca37(Na+K)7
пос. Тума	85,0	C <sub>2</sub> pd + mc	276,6	68,8	10,0	207,5	1189,0	397,1	3,20	M 2,29 SO <sub>4</sub> 63Cl28HCO <sub>3</sub> 9 Mg40Ca35(Na+K)23

нижележащих отложений. В связи с этим здесь зачастую формируются довольно пестрые по химическому составу воды, содержащие до 3—4 мг/л фтора. Иногда на приречных участках, как это наблюдается в районе городов Люберцы и Раменское, в связи с размывом верхнекаменноугольных и юрских отложений, создаются благоприятные условия питания мячковско-подольского водоносного горизонта, в результате чего здесь формируются гидрокарбонатные кальциевые воды с концентрацией фтора до 0,2—0,5 мг/л.

В пределах третьей зоны в основном эксплуатируется мячковско-подольский водоносный горизонт. Воды каширских отложений для водоснабжения используются ограниченно. В ряде пунктов Рязанской области они применяются совместно с водами мячковско-подольских отложений. На остальной же территории, ввиду слабой водообильности и довольно высокого содержания фтора, каширский водоносный горизонт не эксплуатируется.

Четвертая зона включает в себя область распространения вод с содержанием фтора более 3,0 мг/л.

Почти повсеместно, за исключением участка к югу от линии, проходящей через города Спас-Клепики и Касимов, в кровле мячковско-подольского водоносного горизонта залегают верхнекаменноугольные отложения.

В пределах описываемой зоны наиболее богатые фтором воды формируются в районе Москвы. Эти воды при концентрации кальция 30—40 мг/л содержат 4—5, а иногда и 6 мг/л фтора. По химическому составу они относятся к гидрокарбонатным кальциево-магниевым (см. табл. 4). Величина отношения магния к кальцию (мг/л) для этих вод колеблется от 1,0 до 1,6. Содержание сухого остатка обычно составляет 250—350 мг/л.

Область распространения пресных вод с содержанием фтора более 3 мг/л достигает наибольшей ширины (50 км) в районе г. Москвы. На северо-западе, в районе г. Калинин, ширина этой области сокращается до 7—10 км, а к северу от села Рамешки развиты воды с минерализацией более 1,0 г/л. В районе Бежецка минерализация воды мячковско-подольских отложений уже достигает 11,6 г/л, по химическому составу она относится к сульфатно-хлоридной натривой.

К юго-востоку от г. Жуковского ширина области пресных вод, содержащих более 3,0 мг/л фтора, не превышает 15—20 км.

Воды четвертой зоны эксплуатируются значительным количеством скважин, расположенных в Москве и ее пригородах. Однако здесь в большинстве случаев они используются для водоснабжения промышленных предприятий. Для питьевого водоснабжения воды четвертой зоны применяются в городах Калинин, Спас-Клепики, Шацке и некоторых других пунктах.

Рассматривая общую картину распространения фтора в подземных водах среднекаменноугольных отложений, нетрудно при-

ти к выводу, что основные черты ее определяются условиями залегания этих отложений. Так, наиболее бедные по содержанию фтора подземные воды формируются в пределах периферических участков каширского и мячковско-подольского водоносных горизонтов, залегающих непосредственно под толщей мезо-кайнозойских отложений. При погружении водоносных горизонтов под толщу верхнекаменноугольных отложений (третья зона) содержание фтора в подземных водах каширского горизонта повышается до 4—6 мг/л, а мячковско-подольского — до 1,5—3,0 мг/л.

Условия залегания среднекаменноугольных отложений определяют также направление выделенных зон. На западном крыле синеклизы направление зон в общем совпадает с простираем каменноугольных отложений. Аналогичная картина наблюдается на южном крыле синеклизы. Здесь на участке от долины Волги на северо-западе до г. Шацка на юго-востоке направление зон также совпадает с простираем каменноугольных отложений. На востоке бассейна, в пределах Окско-Цнинского вала и примыкающего к нему с юго-запада Владимиро-Шиловского прогиба, направление зон совпадает с простираем указанных структур. В этом районе наиболее богатые фтором подземные воды формируются в осевой зоне Владимиро-Шиловского прогиба. Так, в районе Шацка воды каширских отложений гидрокарбонатного кальциево-магниевого типа содержат фтора 4,0 мг/л. К северу от Шацка, в пос. Тума, скважина из мячковско-подольских отложений дает воду с концентрацией фтора 3,2 мг/л. По химическому составу вода этой скважины относится к хлоридно-сульфатной натриево-кальциево-магниевого. Общая минерализация воды составляет 2,24 г/л.

В осевой зоне Окско-Цнинского вала в среднекаменноугольных отложениях формируются воды с содержанием фтора до 0,5 мг/л. На восточном же склоне этой структуры содержание фтора в подземных водах каширского и мячковско-подольского водоносных горизонтов повышается в направлении Сурско-Мокшинского прогиба. В районе г. Кадом оно уже достигает 3,0 мг/л.

Наиболее крупные гидрохимические аномалии, обусловленные дренирующим влиянием рек, приурочены к долинам Волги и Оки. В долине Волги повышенные концентрации фтора в подземных водах среднего карбона установлены в районе Зубцова, Старицы и Калинина. Скважины, расположенные в районе Калинина, дают воду из среднекаменноугольных отложений с содержанием фтора от 2,0 до 4,2 мг/л, причем концентрация этого элемента в воде некоторых скважин испытывает значительные колебания. Здесь преобладающим типом подземных вод является сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый или же магниевый-кальциевый. Вода большинства скважин содержит повышенные количества хлоридов (до 80—100 мг/л  $Cl^-$ ). Наличие прямой связи между содержанием хлора и фтора в подземных водах позволяет сделать вывод, что источником этих элементов являются более глубокие водоносные горизонты. Следовательно, довольно мощная (до 20 м)

толща верейских глин, залегающих в основании каширских отложений, не исключает восходящей фильтрации вод.

Крупные гидрохимические аномалии приурочены также к долине Оки и ее притоков. Значительным разнообразием химического состава отличаются воды среднекаменноугольных отложений в районе г. Коломны. Здесь воды мячковско-подольского водоносного горизонта содержат фтора от 0,5 до 1,2 мг/л. Воды этого горизонта также характеризуются довольно высоким содержанием хлоридов (от 30 до 100 мг/л  $Cl^-$ ). Однако в отличие от рассмотренного выше примера (г. Калинин) высокие концентрации фтора характерны для подземных вод с относительно небольшим содержанием хлоридов. Присутствие значительных количеств нитратов (до 20—30 мг/л  $NO_3^-$ ) в подземных водах свидетельствует, что они образуются под влиянием поверхностного загрязнения.

Воды каширских отложений в районе Коломны содержат фтора от 1,5 до 5,5 мг/л, причем более высокие значения характерны для подземных вод с пониженным содержанием хлоридов (до 30—50 мг/л  $Cl^-$ ). Тем не менее эти величины все же значительно превышают фоновые концентрации данного иона (10—15 мг/л  $Cl^-$  в подземных водах каменноугольных отложений). Поэтому значительное содержание фтора и хлора при практически полном отсутствии нитратов и других показателей поверхностного загрязнения свидетельствует, что в формировании вод среднекаменноугольных отложений принимают участие воды глубоких горизонтов. Данный факт еще раз убедительно подтверждает возможность фильтрации воды через относительно водоупорные глинистые породы.

### Нижний карбон

Карта распространения фтора в водах нижнего карбона (рис. 4) составлена по данным опробования 249 скважин, расположенных в 174 пунктах, в том числе: в Московской области — 57, Калининской — 16, Смоленской — 55, Калужской — 14, Тульской — 10 и Рязанской — 19. По этим данным в воде более половины скважин (67%) содержалось фтора менее 0,5 мг/л и лишь в 17% — концентрация фтора превышала 1,5 мг/л.

По площади распространения водоносных пород нижнего карбона, согласно принятой нами градации, выделено четыре зоны, в которых карта отражает содержание фтора в подземных водах в основном первых от поверхности водоносных горизонтов нижнего карбона.

Первая зона (до 0,5 мг/л фтора) имеет ширину от 90 до 180 км. Ограничивающая ее изолиния 0,5 мг/л фтора на северо-западе проходит вблизи западной границы мячковско-подольского водоносного горизонта по линии Спирово, Торжок, Ржев. На юге изолиния 0,5 мг/л фтора проходит вблизи южной границы распространения верейских глин, по линии Уваровка, Боровск, Серпухов.

На территории описываемой зоны распространены протвинско-

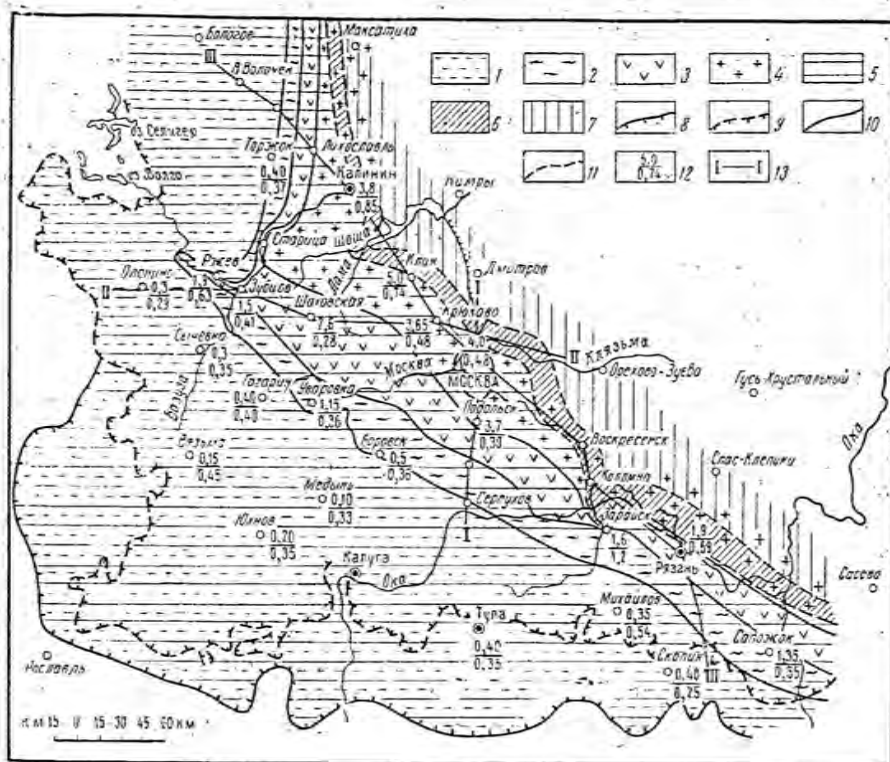


Рис. 4. Схематическая карта распространения фтора в водах нижнего карбона: Содержание фтора, мг/л: 1 — до 0,5; 2 — от 0,5 до 1,5; 3 — от 1,5 до 3,0; 4 — свыше 3,0. Минерализация, г/л: 5 — до 1; 6 — от 1 до 3; 7 — свыше 3. Схематизированные границы распространения водоносных горизонтов: 8 — протвинско-серпуховско-окского ( $C_1ok+sr+pr$ ); 9 — яснополянского и упинского ( $C_{up+ip}$ ); 10 — изолинии фтора; 11 — изолинии минерализации; 12 — скважины: числитель — содержание фтора, мг/л, знаменатель — минерализация, г/л; 13 — линии разрезов.

серпуховско-окский, яснополянский и упинский водоносные горизонты. Два последних эксплуатируются в основном в пределах периферической полосы, где они залегают непосредственно под мезокайнозойскими отложениями. На остальной территории зоны основным источником водоснабжения является протвинско-серпуховско-окский водоносный горизонт. На площади зоны до границ распространения указанного выше горизонта карта отражает содержание фтора в упинском и яснополянском водоносных горизонтах.

Вся территория зоны представляет собой обширную область питания водоносных горизонтов нижнего карбона. В связи с этим формирующиеся здесь воды отличаются невысоким содержанием фтора. По химическому составу они относятся к гидрокарбонатным кальциевым или магниево-кальциевым (табл. 5).

Относительно повышенное содержание фтора (более 0,5 мг/л) наблюдается в воде скважин, расположенных в пределах участков разгрузки водоносных горизонтов нижнего карбона. Так, в г. Вышний Волочек скважина городского водопровода дает воду с содержанием фтора 1,6 мг/л. По химическому составу вода этой скважины относится к гидрокарбонатной кальциево-магниевой. Вода же других расположенных здесь скважин относится к гидрокарбонатному магниево-кальциевому типу и содержит фтора от 0,4 до 0,5 мг/л. Наряду с этим наблюдается также некоторое различие в содержании стронция. В воде первой скважины, отличающейся повышенной концентрацией фтора, содержится 2,6 мг/л стронция, а в воде остальных скважин — 0,7—0,9 мг/л.

Аналогичные явления наблюдаются в долине р. Вазузы. Здесь большинство скважин (г. Сычевка и другие пункты) дает воду с концентрацией фтора до 0,5 мг/л, некоторая же часть их, главным образом самоизливающие скважины, дают воду с концентрацией фтора до 0,7—1,0 мг/л.

Иногда воды с повышенным содержанием фтора обязаны своим происхождением условиям их эксплуатации. Так, в районе Тулы скважины из упинских известняков дают воду с концентрацией фтора не более 0,5 мг/л. Однако нередко скважинами наряду с упинским горизонтом вскрывается загипсованная толща верхнедевонских отложений. Вода таких скважин обычно содержит от 0,7 до 1,5—2,0 мг/л фтора и, как правило, много сульфатов и в особенности стронция. Так, в пробе воды, отобранной из одной скважины Масловского водозабора (г. Тула) было обнаружено 28,8 мг/л стронция. Содержание фтора в воде этой скважины составляло 1,4 мг/л. В воде скважин Рогожинского водозабора содержалось 10,0 мг/л стронция, а фтора — 0,8 мг/л.

Следует отметить, что стронций, как это было сказано ранее, является специфическим компонентом подземных вод типсоносной толщи верхнего девона. Присутствие этого элемента в значительных количествах (9,2—28,8 мг/л) установлено в воде ряда скважин, расположенных на территории Калининской, Смоленской, Калужской, Тульской и Рязанской областей. Поэтому по содержанию стронция можно отличить воды нижнего карбона от вод верхнего девона.

В первой зоне содержание стронция в водах нижнего карбона обычно не превышает 0,5—1,0 мг/л. В отдельных же случаях, что, по-видимому, связано с подтоком девонских вод, содержание стронция повышается до 2—5 мг/л. Так, в районе Селижарово скважина стекольного завода глубиной 140 м дает воду с содержанием фтора 0,3 мг/л, а стронция — 2,3 мг/л. Другая скважина, расположенная на овощесушильном заводе при глубине 150 м дает воду с тем же содержанием фтора, концентрация же стронция в воде этой скважины достигает 15,1 мг/л. Судя по содержанию стронция,



## Химический состав вод нижнего карбона

Местоположение скважины	Глубина скважины, м	Индекс горизонта	Содержание компонентов, мг/л						Формула карбоната
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SP <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

## Первая зона

г. Вышний Волочек	80,0	C <sub>1pr</sub>	52,9	19,0	0,75	268,5	4,0	4,0	0,40	M 0,21	HCO <sub>3</sub> 96Cl <sub>2</sub> Ca57Mg34(Na+K)9
г. Торжок	117,0	C <sub>1sr+pr</sub>	69,7	22,9	0,80	366,1	2,0	36,9	0,40	M 0,37	HCO <sub>3</sub> 85Cl <sub>15</sub> Ca49Mg28(Na+K)23
г. Гжатск	52,0	C <sub>1sr+pr</sub>	122,8	25,3	не опр.	480,2	7,7	4,1	0,40	M 0,40	HCO <sub>3</sub> 96SO <sub>2</sub> Ca75Mg25
г. Юхнов	116,0	C <sub>1ok+sr</sub>	74,6	33,4	0,60	444,2	4,0	2,1	0,20	M 0,35	HCO <sub>3</sub> 98SO <sub>1</sub> Ca50Mg37(Na+K)13
г. Тула	35,0	C <sub>1up</sub>	94,2	23,7	0,20	410,0	4,0	2,8	0,40	M 0,33	HCO <sub>3</sub> 97SO <sub>1</sub> Cl <sub>11</sub> Ca68Mg28(Na+K)4
пос. Кораблюно	127,0	C <sub>1jp</sub>	80,0	15,1	0,60	305,1	20,0	5,0	0,35	M 0,28	HCO <sub>3</sub> 90SO <sub>1</sub> 8Cl <sub>2</sub> Ca72Mg23(Na+K)5
г. Михайлов	49,0	C <sub>1jp</sub>	123,3	26,5	1,00	402,8	120,5	32,6	0,35	M 0,54	HCO <sub>3</sub> 66SO <sub>1</sub> 25Cl <sub>9</sub> Ca69Mg22(Na+K)9
г. Кимовск	100,0	C <sub>1up</sub>	107,8	19,1	0,80	430,2	25,0	3,2	0,40	M 0,37	HCO <sub>3</sub> 92SO <sub>1</sub> 7Cl <sub>1</sub> Ca71Mg20(Na+K)9
г. Новомосковск	24,5	C <sub>1up</sub>	130,9	16,9	0,50	444,9	156,8	3,2	0,40	M 0,57	HCO <sub>3</sub> 67SO <sub>1</sub> 32Cl <sub>1</sub> Ca64(Na+K)22Mg14

## Вторая зона

пос. Уваровка	140,0	C <sub>1sr+pr</sub>	91,1	35,0	не опр.	454,0	1,3	7,0	1,15	M 0,36	HCO <sub>3</sub> 97SO <sub>2</sub> Ca59Mg37(Na+K)4
г. Веря	126,6	C <sub>1sr+pr</sub>	87,6	30,2	не опр.	439,3	Следы	3,4	0,80	M 0,37	HCO <sub>3</sub> 99Cl <sub>1</sub> Ca60Mg35(Na+K)6
г. Боровск	64,0	C <sub>1sr+pr</sub>	88,0	30,4	4,90	439,3	13,0	3,2	0,50	M 0,36	HCO <sub>3</sub> 94SO <sub>4</sub> Ca58Mg33(Na+K)9
пос. Саложок	105,0	C <sub>1ok</sub>	60,1	35,3	4,50	280,7	61,5	29,8	1,35	M 0,35	HCO <sub>3</sub> 68SO <sub>1</sub> 19Cl <sub>2</sub> Ca45Mg43(Na+K)12

## Третья зона

дер. Дурулжно	98,0	C <sub>1pr</sub>	44,9	34,4	не опр.	308,0	58,4	8,9	не опр.	M 0,35	HCO <sub>3</sub> 77SO <sub>1</sub> 19Cl <sub>4</sub> Mg43Ca34(Na+K)23
дер. Буяшино	115,9	C <sub>1pr</sub>	44,3	32,3	*	305,0	31,1	7,1	не опр.	M 0,30	HCO <sub>3</sub> 86SO <sub>4</sub> 11 Mg46Ca38(Na+K)16
дер. Дмитровское	139,7	C <sub>1pr</sub>	54,3	37,5	*	372,0	14,0	3,5	не опр.	M 0,30	HCO <sub>3</sub> 94 Mg48Ca41(Na+K)11
г. Ржев	100,0	C <sub>1sr</sub>	100,2	42,3	4,50	317,3	201,3	57,4	1,90	M 0,63	HCO <sub>3</sub> 47SO <sub>1</sub> 38Cl <sub>15</sub> Ca45Mg32(Na+K)23
г. Зубцов	96,6	C <sub>1sr</sub>	88,8	28,7	3,50	463,7	12,0	22,7	1,50	M 0,41	HCO <sub>3</sub> 90SO <sub>1</sub> 8Cl <sub>2</sub> Ca52Mg28(Na+K)10
ст. Шаховская	275,0	C <sub>1sr</sub>	39,5	28,1	не опр.	305,1	15,1	6,6	2,60	M 0,28	HCO <sub>3</sub> 91SO <sub>1</sub> 6Cl <sub>3</sub> Mg42Ca36(Na+K)22
г. Ново-Каширск	100,0	C <sub>1sr+pr</sub>	93,2	42,4	*	276,0	200,0	14,7	1,80	M 0,53	HCO <sub>3</sub> 45SO <sub>1</sub> 40Cl <sub>15</sub> Ca40Mg39(Na+K)21
г. Зарайск	180,8	C <sub>1ok+sr</sub>	177,9	72,7	*	230,6	587,6	120,0	1,60	M 1,20	SO <sub>3</sub> 63HCO <sub>3</sub> 20Cl <sub>17</sub> Ca46Mg31(Na+K)23
г. Рязань	240,0	C <sub>1ok</sub>	56,1	43,8	6,60	305,1	98,0	7,8	1,90	M 0,39	HCO <sub>3</sub> 69SO <sub>1</sub> 28Cl <sub>3</sub> Mg50Ca39(Na+K)11

Местоположение скважины	Глубина скважины, м	Индекс горизонта	Содержание компонентов, мг/л						F	Формула 1 урлона
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Str <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Четвертая зона										
г. Калинин	212,0	C <sub>10k</sub> +sr	80,0	72,7	6,40	305,1	341,9	76,6	3,80	M 0,85 SO <sub>4</sub> 49HCO <sub>3</sub> 34Cl17 Mg40(Na+K)32Ca28
г. Клип	317,0	C <sub>10k</sub> +sr	92,2	56,6	не отр.	183,1	379,8	30,8	5,00	M 0,74 SO <sub>4</sub> 65HCO <sub>3</sub> 26Cl7 Ca38Mg38(Na+K)24
г. Подольск	114,8	C <sub>1pr</sub>	41,7	39,8	*	299,0	17,5	5,0	3,70	M 0,30 HCO <sub>3</sub> 88SO <sub>4</sub> 6Cl3 Mg58Ca37(Na+K)4
г. Домодедово	173,5	C <sub>1sr</sub> +pr	54,0	35,1	*	226,0	135,4	6,0	3,50	M 0,38 HCO <sub>3</sub> 55SO <sub>4</sub> 42 Mg43Ca38(Na+K)19
г. Москва	252,0	C <sub>10k</sub> +sr	55,7	33,8	*	172,1	218,1	8,1	4,00	M 0,48 SO <sub>4</sub> 58HCO <sub>3</sub> 35Cl3 Ca36Mg36(Na+K)28
г. Балашиха	307,0	C <sub>1sr</sub> +pr	65,0	37,3	*	186,1	292,9	10,0	3,30	M 0,58 SO <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> 30Cl3 (Na+K)36Ca33Mg31
г. Жуковский	246,5	C <sub>10k</sub>	105,2	62,9	*	186,1	419,0	8,4	3,00	M 0,74 SO <sub>4</sub> 72HCO <sub>3</sub> 25Cl2 Ca43Mg42(Na+K)14
г. Люберцы	239,1	C <sub>10k</sub> +sr	66,3	37,9	*	250,0	170,4	7,4	3,70	M 0,46 HCO <sub>3</sub> 51SO <sub>4</sub> 44 Ca45Mg39(Na+K)16

первая скважина эксплуатирует в основном воду нижнего карбона, а вторая — верхнего девона.

Вторая зона (от 0,5 до 1,5 мг/л фтора) на западе бассейна имеет ширину не более 10—15 км, а на юге она увеличивается до 30—35 км.

В пределах зоны водоносные породы нижнего карбона почти повсеместно перекрыты среднекаменноугольными отложениями, которые в нижней своей части представлены верейскими глинами.

По химическому составу воды второй зоны относятся к гидрокарбонатным магниево-кальциевым (см. табл. 5). На крайнем юго-востоке в пределах Рязанской области (пос. Саран, Сапожок, Ухолово) скважины из нижнекаменноугольных отложений дают воду сульфатно-гидрокарбонатного типа с повышенным содержанием стронция. Так, в воде скважины, расположенной в пос. Саран, при содержании фтора 1,0 мг/л концентрация стронция составляла 5,9 мг/л. В пос. Сапожок вода одной скважины содержала фтора 1,35 мг/л, а стронция — 4,5 мг/л. Еще выше (до 15,6 мг/л) содержание стронция в воде скважин, расположенных в пос. Ухолово.

Значительная обогащенность стронцием вод второй зоны на юго-востоке бассейна свидетельствует об участии в их формировании вод верхнедевонской толщи. Отсутствие в основании водоносных пород нижнего карбона глинистых водоупоров (малевских глин) способствует подтоку девонских вод.

В границах второй зоны в основном эксплуатируется протвинско-серпуховско-окский водоносный горизонт.

Третья зона (от 1,5 до 3,0 мг/л фтора) имеет ширину от 10—15 км на северо-западе до 30—50 км на юго-западе. Наибольшей ширины она достигает к востоку от г. Волоколамска, в районе Волоколамской возвышенности. Повсеместно водоносные породы нижнего карбона перекрыты среднекаменноугольными отложениями.

По химическому составу воды зоны относятся к гидрокарбонатным кальциево-магниевым (см. табл. 5). Воды такого состава получены из скважин, расположенных в дер. Дмитриевское, Буявино и Дурулино (Калининская область), а также на ст. Шаховская и г. Рязани.

Воды третьей зоны используются сравнительно ограниченным числом скважин, расположенных в Калининской, Московской и Рязанской областях.

Четвертая зона характеризуется развитием вод с концентрацией фтора более 3,0 мг/л. Воды этой зоны эксплуатируются значительным числом скважин, расположенных в Москве и ее окрестностях.

Пресные воды различных гидрохимических типов от гидрокарбонатного до гидрокарбонатно-сульфатного распространены в основном к северо-западу от г. Коломны. Закономерное изменение типов вод происходит в направлении падения нижнекаменноугольных отложений. Так, в районе г. Подольска развиты гидрокарбонат-

ные и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-магниевого воды с содержанием фтора от 3,0 до 3,7 мг/л. В районе Москвы формируются воды сульфатно-гидрокарбонатного и гидрокарбонатно-сульфатного типов с концентрацией фтора от 3,0 до 4,5 мг/л. Еще дальше на северо-восток в районе Балашихи воды нижнего карбона по химическому составу относятся к гидрокарбонатно-сульфатным и сульфатным. Содержание фтора в этих водах составляет 3,0—4,0 мг/л. В районе г. Жуковского воды протвинско-серпуховско-окского водоносного горизонта имеют минерализацию около 1 г/л и относятся к гидрокарбонатно-сульфатному магниевом-кальциевому типу. Указанные воды содержат фтора 3,0 мг/л.

Таким образом, изложенный в настоящем разделе материал свидетельствует, что распространение фтора в подземных водах нижнего карбона, так же, как и в водах вышележащих отложений, во многом определяется условиями залегания водовмещающих пород.

Наиболее бедные фтором (до 0,5 мг/л) подземные воды нижнего карбона распространены в пределах обширной периферической полосы, где водоносные горизонты нижнего карбона залегают непосредственно под толщей мезо-кайнозойских отложений. Относительно неглубокое залегание водоносных горизонтов, невыдержанность как по площади, так и по мощности глинистой водоупорной кровли, а также довольно высокая расчлененность рельефа поверхности земли, — все это создает наиболее благоприятные условия питания и дренирования водоносных горизонтов. Значительная трещиноватость и закарстованность водовмещающих пород также благоприятствует интенсивному водообмену.

При погружении водоносных пород нижнего карбона под толщу среднекаменноугольных отложений содержание фтора в подземных водах протвинско-серпуховско-окского водоносного горизонта увеличивается до 1,5—3,0 мг/л и более. Наличие в кровле этого горизонта выдержанной толщи верейских глин, а также менее расчлененный рельеф и ряд других факторов определяют формирование сравнительно богатых фтором вод. В пределах площади распространения верхнекаменноугольных отложений почти повсеместно содержание фтора в подземных водах превышает 3,0 мг/л.

Дренирующее влияние долин ряда рек (Волги, Оки и других) искажает общую картину распространения фтора в подземных водах. Наиболее крупная гидрохимическая аномалия, выделяемая по относительно повышенному содержанию фтора и ряда других макро- и микроэлементов, приурочена к долине Волги. Так, в районе г. Ржева скважина из нижнекаменноугольных отложений дает воду сульфатно-гидрокарбонатного магниевом-кальциевого типа. Отмечается сравнительно высокое (76,6 мг/л) содержание хлора. Содержание фтора и стронция в воде этой скважины соответственно равно 1,9 и 4,5 мг/л. В районе Калинина воды нижнего карбона по химическому составу относятся к гидрокарбонатно-сульфатным

кальциево-натриево-магниевым. Содержание натрия в этих водах составляет 100—117 мг/л, а калия — 15—17 мг/л.

Воды с относительно повышенным содержанием фтора формируются в долине Оки и Озерны. В районе г. Зарайска скважина из нижнекаменноугольных отложений дает воду сульфатного магниевом-кальциевого типа с содержанием фтора 1,6 мг/л.

Источником сульфатов в водах нижнего карбона в районе Зарайска, Ново-Каширска и других пунктах, по-видимому, являются воды девонской гипсоносной толщи. Повышенное содержание стронция в воде ряда скважин подтверждает это предположение.

В заключение необходимо отметить, что анализ составленных карт показал одни и те же закономерности распространения фтора в подземных водах независимо от принадлежности к тому или иному водоносному горизонту. При этом содержание фтора в подземных водах увеличивается в направлении погружения водовмещающих пород под более молодые отложения. На участках, прилегающих к основным дренирующим долинам, подземные воды обогащаются фтором за счет поступления его из более глубоких водоносных горизонтов. В этом случае также наблюдается значительное изменение химического состава вод.

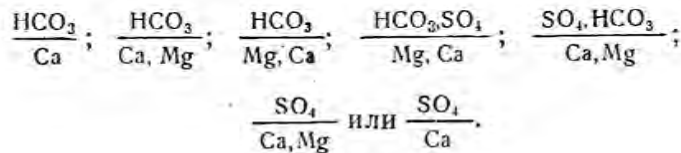
Представленные карты позволяют целенаправленно подходить к планированию размещения скважин, вода которых по содержанию фтора наиболее полно отвечала бы гигиеническим требованиям. Однако площадь распространения таких вод относительно невелика. Поэтому для получения воды с оптимальным содержанием фтора необходимо переходить к комбинированному использованию различных водоносных горизонтов. В настоящее время такое использование уже практикуется в ряде городов (Калинин, Тула и др.). В Калинин, например, в водопроводную сеть подаются воды верхне-, средне- и нижнекаменноугольных отложений, а в Туле — упинских и верхнедевонских.

#### Особенности зональности распределения фтора в водах карбона

Как было указано выше, в Московском артезианском бассейне работами многих исследователей установлена гидрохимическая зональность, которая проявляется в изменении химического состава подземных вод с увеличением глубины их залегания. При этом в пределах осадочного чехла Московской синеклизы выделено (Гидрогеология, т. 1) четыре гидрохимические зоны: зона пресных (до 1 г/л) гидрокарбонатных вод; зона солоноватых (1—10 г/л) сульфатных, хлоридно-сульфатных и сульфатно-хлоридных вод; зона соленых (10—15 г/л) хлоридных вод и зона хлоридных рассолов (более 50 г/л).

На изученной территории в толще каменноугольных отложений преимущественно распространены пресные гидрокарбонатные и солоноватые сульфатные воды. Исследование соотношения главных

ионов в указанных водах позволило выявить, что гидрохимические типы вод изменяются в основном в следующей последовательности:



Однако при рассмотрении гидрохимических разрезов и профилей (рис. 5, 6 и 7) видно, что эта последовательность наблюдается не всегда. Нередко из разреза выпадают один или несколько гидрохимических типов вод с характерным для них содержанием фтора.

Так, в районе г. Подольска (рис. 5) воды среднего карбона содержат фтора 0,5—0,6 мг/л. По химическому составу они относятся к гидрокарбонатному магниево-кальциевому типу. Здесь же воды нижнего карбона, отделенные выдержанным водоупором верейских глин, содержат фтора 3,0—3,7 мг/л и имеют сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав. Следовательно, в районе г. Подольска при переходе от верхнего водоносного горизонта к нижнему из разреза выпадают воды гидрокарбонатного кальциево-магниевый состав с содержанием фтора от 1,5 до 3,0 мг/л (третья зона). Еще более резко такой характер вертикальной зональности проявляется в районе г. Москвы и к северу от нее, в области Клинской-Дмитровской гряды.

В Москве первым от поверхности водоносным горизонтом карбона является нижнегжельский (C<sub>3</sub>g<sub>1</sub>). Природные незагрязненные воды этого горизонта содержат фтора до 0,5 мг/л и имеют гидрокарбонатный кальциевый состав. Здесь же воды среднего карбона гидрокарбонатного кальциево-магниевый типа содержат фтора 3—6 мг/л.

Следовательно, при переходе от верхнего карбона к среднему выпадают воды двух зон: второй (от 0,5 до 1,5 мг/л фтора) и третьей (от 1,5 до 3,0 мг/л фтора).

Воды нижнего карбона содержат фтора 3,0—4,5 мг/л, т. е. несколько меньше, чем среднего. В данном случае некоторое снижение концентрации фтора связано с ограничивающим влиянием кальция на накопление фтора в подземных водах.

Необходимо отметить, что в черте г. Москвы усиленная эксплуатация водоносных горизонтов карбона способствует перетеканию на ряде участков бедных фтором вод верхних водоносных горизонтов (мезокайнозойских и верхнекаменноугольных) в нижние. Это явление приводит к снижению содержания фтора в водах среднего карбона до 1,0—1,5 мг/л, а в ряде случаев и до 0,1—0,5 мг/л. Перетекание таких вод, которые нередко бывают значительно загрязнены хлоридами, нитратами и другими компонентами, искажает естественную картину распределения фтора в водах среднего карбона.

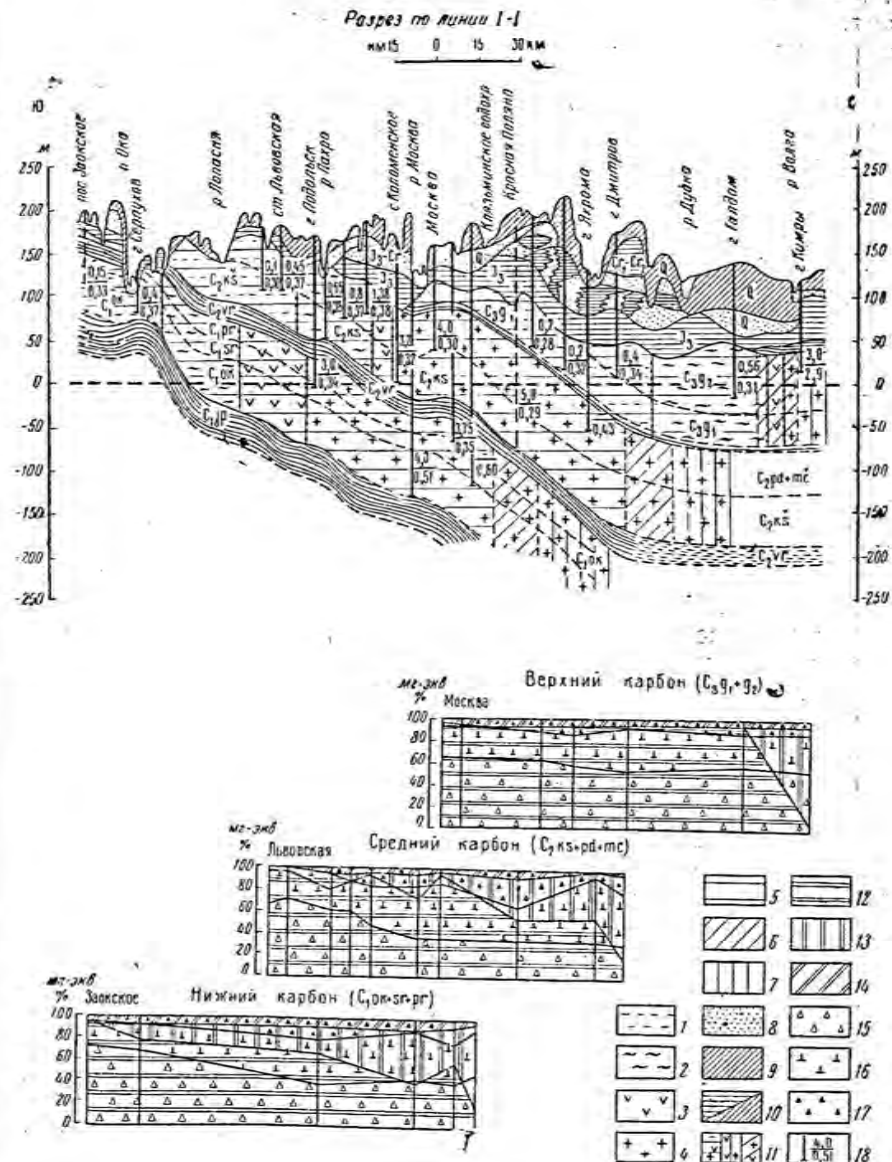


Рис. 5. Геолого-гидрохимический разрез по линии I—I: Содержание фтора, мг/л: 1 — до 0,5; 2 — от 0,5 до 1,5; 3 — от 1,5 до 3,0; 4 — свыше 3,0; Минерализация, г/л: 5 — до 1; 6 — от 1 до 3; 7 — свыше 3; 8 — пески; 9 — суглинки; 10 — глины; 11 — известняки и доломиты; 12 — HCO<sub>3</sub>; 13 — SO<sub>4</sub>; 14 — Cl; 15 — Ca; 16 — Mg; 17 — Na+K; 18 — скважины: числитель — содержание фтора, мг/л, знаменатель — минерализация, г/л.





были опробованы интервалы 112—155 и 112—233 м. В том и другом случае подземная вода содержала 2,25 мг/л фтора. Концентрация фтора в воде трех других скважин, вскрывших водоносные породы среднего карбона в интервале 127—175, 123,5—148,5 и 105,0—182,0 м, была равна 2,25; 2,50 и 2,50 мг/л соответственно.

Приведенные данные показывают, что содержание фтора в подземных водах среднего карбона в районе ст. Крюково изменяется независимо от глубины вскрытия водоносных пород. По данным восьми определений средняя концентрация фтора в этих водах равна 2,4 мг/л, причем отклонения от средней величины относительно невелики и не превышают  $\pm 0,4$  мг/л.

Содержание фтора в водах вышележащей толщи нижнегжельских отложений верхнего карбона колеблется от следов до 0,4 мг/л. В среднем оно равно 0,2 мг/л. Воды нижнего карбона содержат 3,6 мг/л фтора.

В пределах участка выклинивания кривякинских глин между г. Перово и Люберцы (рис. 7) вся толща верхне- и среднекаменноугольных отложений образует единый водоносный горизонт, воды которого по содержанию фтора соответствуют водам нижнегжельских отложений.

В районе г. Люберцы на участках размыва юрских глин воды четвертичных отложений питают водоносные горизонты карбона. Отмеченное явление зачастую сопровождается ростом концентрации хлоридов и других компонентов в водах карбона.

Юго-восточнее г. Люберцы толща водоносных известняков и доломитов среднего карбона разделяется ростиславльскими глинами на два относительно изолированных друг от друга водоносных горизонта: мячковско-подольский и каширский. Однако эти глины на ряде участков выклиниваются. Так, в г. Жуковском из шести скважин, вскрывших всю толщу среднего карбона, только в двух установлены ростиславльские глины мощностью до 2—5 м. Вода всех этих скважин сульфатно-гидрокарбонатного магниево-кальцевого типа содержит фтора 0,2 мг/л. Повышенную сульфатность вод среднего карбона в районе г. Жуковского можно объяснить дренирующим влиянием р. Москвы. Разгрузка в долине этой реки гидрокарбонатно-сульфатных магниево-кальцевых вод нижнего карбона через верейские глины обуславливает специфический химический состав вод вышележащей толщи.

В юго-восточном направлении содержание фтора и сульфатов в водах мячковско-подольского и каширского горизонтов увеличивается. Вода последнего в районе ст. Москворецкая относится к сульфатному кальцево-магниевому типу. Судя по ее химическому составу, концентрация фтора в этой воде должна превышать 3,0 мг/л. В этом же районе (г. Воскресенск) воды мячковско-подольских отложений содержат фтора менее 1,5 мг/л. По химическому составу они относятся к сульфатно-гидрокарбонатному магниево-кальцевому типу.

Следовательно, водоносный горизонт будет иметь характерный для него химический состав воды только при наличии в кровле и подошве его выдержанных слоев слабопроницаемых пород. Поэтому за пределами площадей сплошного распространения щелковских и ростиславльских глин данные опробования характеризуют содержание фтора в подземной воде всей толщи верхнего или среднего карбона.

На участках размыва или выклинивания водоупорных глинистых пород, разделяющих водоносные горизонты, формируются смешанные по содержанию фтора и химическому составу подземные воды. Зачастую первый от поверхности водоносный горизонт является наиболее водообильным и воды его содержат мало фтора. В указанных условиях при эксплуатации скважин независимо от глубины вскрытия водонасыщенной толщи вода поступает с низким содержанием фтора из наиболее водообильных участков этой толщи.

Таким образом, анализ гидрохимических карт и разрезов показал, что особенности зональности распределения фтора в подземных водах в основном определяются гидродинамическим фактором. При этом характер вертикальной зональности зависит от скоростей водообмена в верхнем и нижнем водоносных горизонтах, изолированных друг от друга слабопроницаемыми глинистыми породами. Чем больше различие этих скоростей, тем резче изменяется содержание фтора и других компонентов в подземных водах при переходе от верхнего горизонта к нижнему.

Горизонтальная же гидрохимическая зональность, которая является следствием вертикальной гидродинамической зональности, обусловлена характером изменения последней по площади артезианского бассейна. Постепенное замедление скорости водообмена с увеличением глубины залегания водоносного комплекса приводит к последовательной смене всех выделенных по содержанию фтора зон и гидрохимических типов вод.

#### 4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ФТОРА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

По определению А. Е. Ферсмана (1955), термин «геохимический» применим к различным физико-химическим процессам, протекающим в земной коре. В данном случае процесс взаимодействия подземных вод с горными породами, в результате которого происходит перераспределение фтора между твердой и жидкой фазами, может быть отнесен именно к таким процессам. В свою очередь геохимические особенности распределения фтора в подземных водах, как и любого другого элемента периодической системы, определяются совокупностью химических свойств этого элемента, которые в той или иной степени проявляются в зависимости от физико-химических условий среды.

Не без основания можно полагать, что способность фтора к образованию с кальцием труднорастворимого соединения (фтористого кальция) во многом предопределяет характер миграции этого элемента в подземных водах и распределение фтора в водонесущих породах.

#### Растворимость фтористого кальция в чистой воде и растворах некоторых солей

Фтор в карбонатных породах присутствует главным образом в составе флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). Поэтому физико-химические особенности растворимости данного соединения представляют значительный интерес для понимания геохимии фтора в подземных водах.

Как известно, растворимость любого соединения зависит от температуры, типа растворителя, концентрации и состава посторонних электролитов, степени измельчения твердой фазы и ряда других факторов. Определение растворимости труднорастворимых соединений, таких, как фтористый кальций, представляет собой довольно сложную задачу. Впервые она была выполнена Кольраушем (Kohlrausch, 1909), который, используя метод электропроводности, определил растворимость в чистой воде природного и синтетического флюорита. По его данным величина растворимости природного флюорита изменялась от 13,1 мг/л при 0,05° до 16,0 мг/л при 26,6°, т. е. на 0,1 мг/л на 1°С. Растворимость синтетического флюорита в этом интервале температур несколько выше: при 26,1° она составляет 17,2 мг/л.

А. В. Казаков (1950), используя колориметрический ализаринциркониевый метод определения фтора, получил вдвое большие величины растворимости флюорита: соответственно 25 мг/л при 0° и 33 мг/л при 20°. Хотя оба метода являются довольно точными, тем не менее различие полученных результатов весьма велико. Как нам представляется, в опытах А. В. Казакова, по-видимому, получены завышенные значения растворимости флюорита. По данным других исследователей растворимость флюорита при комнатной температуре составляет 14,7 мг/л (Смышляев, Эделева, 1962), а растворимость синтетического флюорита в аналогичных условиях равна 16,0 мг/л (Михеева и др., 1956).

По данным наших опытов растворимость флюорита в дистиллированной воде при комнатной температуре (20—22°С) колебалась от 18,5 до 20,5 мг/л. Средняя величина по результатам 10 опытов составляла 19,5 мг/л. Фтор в фильтрате определялся колориметрическим методом (Резников и Муликовская, 1963). Опыты проводились с природным флюоритом, предварительно измельченным до пылевидного состояния. Жидкая фаза отфильтровывалась через два мембранных фильтра. При более низкой температуре (7—8°С), отвечающей температуре подземных вод карбона данного района, растворимость того же образца флюорита составила в среднем

16,5 мг/л. Средняя величина была вычислена также по результатам 10 опытов, причем отклонения от средней не превышали  $\pm 1,0$  мг/л.

Согласно закону растворимости в состоянии химического равновесия (насыщенный раствор фтористого кальция) произведение грамм-ионных концентраций фтора и кальция на соответствующие им значения коэффициентов активности есть постоянная при данной температуре величина:

$$PP_{\text{CaF}_2} = [\text{F}^-]^2 f_{\text{F}}^2 [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}}, \quad (1)$$

где  $PP_{\text{CaF}_2}$  — величина произведения растворимости фтористого кальция;

$\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  — концентрация фтора и кальция, г-ион/л;  
 $f_{\text{F}}$  и  $f_{\text{Ca}}$  — коэффициенты активности ионов фтора и кальция.

В данном выражении величины концентрации фтора и кальция находят опытным путем. Значения же коэффициентов активности указанных ионов опытным путем определить невозможно, поэтому при расчетах используют средний коэффициент активности соли, величину которого можно получить на основе опыта или же расчетным методом.

Существует ряд методов опытного определения коэффициента активности той или иной соли. Один из них, использованный нами при определении коэффициента активности фтористого кальция, будет рассмотрен ниже. Сущность же расчетного метода основана на электростатической теории электролитов — теории Дебая и Гюккеля.

Согласно этой теории, подробно изложенной в курсе физической химии (Герасимов и др., 1966), в растворе электролита ионы распределены не хаотически, а в соответствии с законом кулоновского взаимодействия, причем каждый ион в растворе окружен оболочкой противоположно заряженных ионов. В разбавленном растворе ионы удалены на большие расстояния и взаимодействуют слабо. С увеличением же концентрации раствора ионы сближаются, возрастает сила их взаимодействия и, как следствие этого, физико-химическая активность ионов понижается. В разбавленном растворе зависимость среднего коэффициента активности электролита от напряженности электрического поля, создаваемого всеми ионами, подчиняется предельному уравнению Дебая и Гюккеля

$$-\lg f_{\pm} = A Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}, \quad (2)$$

где  $f_{\pm}$  — средний коэффициент активности;  $Z_1$  и  $Z_2$  — валентность ионов;  $A$  — коэффициент, зависящий от температуры раствора и его диэлектрической проницаемости.

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}}, \quad (3)$$

где  $D$  — диэлектрическая проницаемость воды при данной темпера-



туре;  $T$  — температура в градусах Кельвина;  $\mu$  — ионная сила раствора, величина ее определяется из следующего соотношения:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2, \quad (4)$$

где  $C_i$  — концентрация  $g$ -ион/л,  $Z_i$  — заряд иона.

Опытная проверка предельного уравнения показала, что оно применимо только для разбавленных растворов. В случае умеренно-концентрированных растворов в уравнение вводятся поправочные коэффициенты:  $B$  и  $a$ . Коэффициент « $B$ » для водных растворов равен  $(0,32 \div 0,33) \cdot 10^8$ . Величина « $a$ », условно называемая средним эффективным диаметром ионов, измеряется в сантиметрах и обычно имеет размер одного порядка с диаметром иона в кристаллической решетке. Фактически обе эти величины являются эмпирическими и получаются путем подбора на основе опытных данных.

Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора в области умеренноконцентрированных растворов выражается следующим уравнением:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{AZ_1 Z_2 \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}}. \quad (5)$$

В области концентрированных растворов характер взаимодействия ионов значительно усложняется. Современное состояние теории электролитов еще не позволяет оценить влияние всех факторов на активность ионов в растворе. Эмпирическое уравнение Дебая и Гюккеля, пригодное для растворов любых концентраций, имеет следующий вид:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{AZ_1 Z_2 \sqrt{\mu}}{1 + aB} + C\mu. \quad (6)$$

Константа  $C$  в этом уравнении подбирается эмпирически. Она зависит от природы электролита. Обычно величина ее не превышает 0,1.

Анализируя уравнения (2, 5, и 6), можно проследить общий характер изменения коэффициента активности соли в зависимости от ионной силы раствора. В разбавленных растворах, величина ионной силы которых незначительна, произведения  $aB \sqrt{\mu}$  и  $C\mu$  весьма малы. В этом случае зависимость коэффициента активности ( $\lg f_{\pm}$ ) от ионной силы раствора ( $\sqrt{\mu}$ ) соответствует предельному уравнению (2). На графике эта зависимость выражается прямой линией (рис. 8, линия 1), угол наклона которой к оси абсцисс определяется валентным типом соли. Для соли типа  $\text{CaF}_2$  она проходит приблизительно под углом  $45^\circ$ .

Линии 2 и 3 на том же графике (см. рис. 8) показывают общий характер изменения коэффициента активности соли в умеренно

концентрированных (уравнение 5) и концентрированных (уравнение 6) растворах.

Используемые для питьевого водоснабжения пресные подземные воды по содержанию солей можно отнести к разбавленным растворам. В этом случае зависимость коэффициента активности фтористого кальция от ионной силы подземных вод отвечает предельному уравнению. При температуре  $10^\circ\text{C}$ , близкой к температуре подземных вод, коэффициент активности фтористого кальция будет равен:

$$\begin{aligned} -\lg f_{\pm} &= A Z_{\text{Ca}} Z_{\text{F}} \sqrt{\mu} = \\ &= 0,497 \cdot 2 \cdot 1 \sqrt{\mu} \approx \sqrt{\mu}. \end{aligned}$$

Следовательно, в разбавленном растворе отрицательный логарифм коэффициента активности фтористого кальция приблизительно равен корню квадратному из величины ионной силы раствора.

Данное обстоятельство значительно упрощает расчеты с применением коэффициентов активности. Однако использовать это соотношение можно только в том случае, если мы знаем границы применимости предельного уравнения (2). Для установления этих границ на основе метода растворимости были определены коэффициенты активности фтористого кальция в растворах некоторых солей.

Сущность метода растворимости сводится к определению растворимости фтористого кальция в чистой воде и в водных растворах небольших количеств различных электролитов. Величина ионной силы электролита не должна превышать 0,02—0,03. Затем строится график, на оси абсцисс которого откладываются значения  $\sqrt{\mu}$  того или иного раствора, а на оси ординат — соответствующие этим значениям величины  $-\lg [F_i^-]^2 [Ca_i^{2+}]$ . Экстраполируя ряд полученных величин до  $\mu=0$ , находят величину произведения растворимости  $PP_{\text{CaF}_2}$ , а средний коэффициент активности этой соли, соответствующий данному значению ионной силы раствора, определяется из соотношения:

$$f_{i_{\pm}} = \sqrt{\frac{PP_{\text{CaF}_2}}{[F_i^-]^2 [Ca_i^{2+}]}} \quad (7)$$

где  $f_{i_{\pm}}$  — коэффициент активности фтористого кальция в растворе данной ионной силы;  $F_i^-$  и  $Ca_i^{2+}$  — соответствующие этой ионной силе значения концентрации кальция и фтора в  $g$ -ион/л.

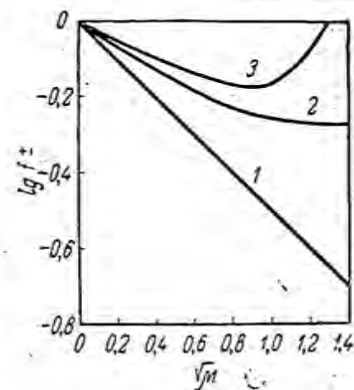


Рис. 8. Зависимости  $\lg f_{\pm}$  от  $\sqrt{\mu}$ , рассчитанные по уравнениям Дебая-Гюккеля различной сложности (Герасимов И. Я. и др. 1966): 1 — уравнение (2); 2 — уравнение (5); 3 — уравнение (6).

В наших опытах в качестве электролитов использовались следующие соли:  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$  и  $NaCl$ . Кристаллический фтористый кальций (флюорит) предварительно измельчали до пылевидного состояния. Соотношение твердой и жидкой фазы составляло  $T:Ж=1:20$ . Время контакта раствора с твердой фазой было 20–25 дней. В процессе проведения опыта в жидкой фазе, отфильтрованной через два мембранных фильтра, определяли содержание фтора стандартным колориметрическим методом непосредственно в фильтрате или же в дистилляте после его отгона в виде кремнефтористо-водородной кислоты. В том и другом случае были получены близкие данные. Результаты опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Растворимость и коэффициент активности фтористого кальция в водных растворах некоторых солей (температура комнатная)

Концентрация добавленной соли		Концентрация фтористого кальция		Ионная сила раствора $\mu$	Коэффициент активности		$f_{\pm}$ расч. — $f_{\pm}$ опыт., %
мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л		$f_{\pm}$ расч.	$f_{\pm}$ опыт.	
—	—	19,5	0,500	0,00075	0,939	0,946	—0,7
<b><math>MgSO_4</math></b>							
181	3,0	22,6	0,590	0,0064	0,832	0,818	+1,7
433	7,2	24,6	0,632	0,0149	0,755	0,760	—0,7
794	13,1	28,7	0,737	0,0274	0,682	0,643	+4,2
1203	21,0	30,8	0,79	0,042	0,624	0,606	+2,9
2890	48,1	35,9	0,92	0,056	0,490	0,511	—4,3
4350	72,4	41,0	1,05	0,145	0,417	0,450	—7,9
<b><math>MgCl_2</math></b>							
457	9,7	24,6	0,632	0,0154	0,752	0,760	—1,0
2060	43,6	33,9	0,868	0,0666	0,552	0,545	+1,1
<b><math>NaCl</math></b>							
2920	50,0	30,8	0,79	0,05	0,594	0,593	+0,2
5846	100,0	34,9	0,895	0,10	0,483	0,530	—9,7
11692	200,0	41,2	1,06	0,20	0,357	0,446	—25,0
23334	400,0	42,1	1,08	0,41	0,233	0,436	—87,0
91000	1608,0	31,8	0,815	1,608	0,054	0,583	—98,0

Из таблицы следует, что растворимость фтористого кальция по мере увеличения концентрации добавленных электролитов увеличивается пропорционально их ионной силе. Так, в дистиллированной воде при комнатной температуре растворяется 19,5 мг/л фтористого кальция ( $\mu=0,00075$ ), а в растворах сернокислого магния  $\mu=$

$=0,0149$ ) — 24,6 мг/л. Аналогичное количество фтористого кальция растворяется в растворе хлористого магния ( $\mu=0,0154$ ).

В опытах с хлористым натрием растворимость флюорита вначале увеличилась до 42,1 мг/л, а затем уменьшилась до 31,8 мг/л, причем в растворах, содержащих соответственно 2920 и 94000 мг/л хлористого натрия, растворилось практически одно и то же количество флюорита.

На рис. 9 показаны графики изменения коэффициента активности ( $-\lg f_{\pm}$ ) фтористого кальция в растворах исследованных электролитов. Из графиков следует, что в растворах солей, ионная сила которых не превышает 0,0156 ( $\sqrt{\mu}=0,125$ ), практически нет

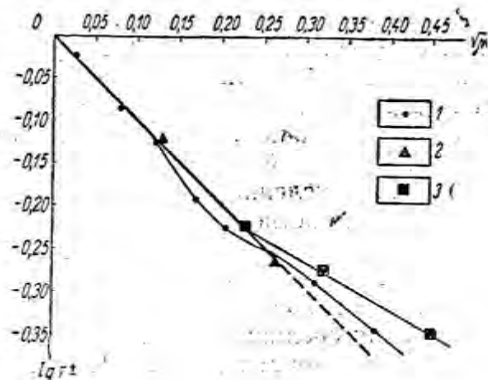


Рис. 9. Коэффициент активности фтористого кальция в водных растворах: 1 —  $MgSO_4$ ; 2 —  $MgCl_2$ ; 3 —  $NaCl$ .

никакого различия между опытными и расчетными величинами коэффициентов активности. При более высоких значениях ионной силы раствора, в частности для сернокислого магния, в интервале значений ионной силы от  $\sqrt{\mu}=0,125$  до  $\sqrt{\mu}=0,25$ , опытные значения коэффициента активности фтористого кальция меньше расчетных на 4,2%. Превышение расчетной величины коэффициента активности фтористого кальция соответственно на 7,9 и 9,7% установлены для растворов сернокислого магния ( $\sqrt{\mu}=0,382$ ) и хлористого натрия ( $\sqrt{\mu}=0,316$ ).

Таким образом, для растворов исследованных солей, ионная сила которых не превышает 0,0156 ( $\sqrt{\mu}=0,125$ ), коэффициент активности фтористого кальция изменяется в соответствии с предельным уравнением (2). В более концентрированных растворах этого соответствия не наблюдается. Однако относительно небольшое различие между расчетными и опытными данными (не более 4,2%) позволяет использовать уравнение (2) для расчета коэффициентов

активности фтористого кальция при значениях ионной силы до 0,0675 ( $\sqrt{\mu} = 0,26$ ).

Зная растворимость фтористого кальция и коэффициент его активности, можно рассчитать величину произведения растворимости ( $PP_{CaF_2}$ ). Для природного флюорита эта величина равна  $1,8 \cdot 10^{-11}$  при 0,05°C и  $2,7 \cdot 10^{-11}$  при 18°C, а для синтетического —  $3,4 \cdot 10^{-11}$  при 18°C и  $4,0 \cdot 10^{-11}$  при 26,1°C (Веггум и др., 1958).

По данным С. И. Смышляева и Н. П. Эделевой (1962), исследовавшим растворимость природного флюорита в растворах соляной и азотной кислот при температуре 25°C, величина произведения растворимости колебалась от  $4,8 \cdot 10^{-11}$  при pH 1,88 до  $1,0 \cdot 10^{-11}$  при pH 1,22, составляя в среднем  $2,7 \cdot 10^{-11}$ .

И. Тананаев и С. Чрелашвили (1936) получили величину произведения растворимости синтетического флюорита в интервале pH раствора от 2,02 до 0,04, соответственно равную  $1,6 \cdot 10^{-11}$  и  $6,6 \cdot 10^{-11}$ . Средняя величина  $PP_{CaF_2}$  равна  $4,1 \cdot 10^{-11}$  (температура комнатная).

Величина  $PP_{CaF_2}$ , вычисленная согласно уравнению (1) на основе собственных данных растворимости природного флюорита при температуре 7—8°C, колебалась от  $2,7 \cdot 10^{-11}$  до  $3,7 \cdot 10^{-11}$ . Среднее значение этой величины равно  $3,2 \cdot 10^{-11}$ , причем пределы варьирования средней с вероятностью 0,99 не превышали  $2,8 \cdot 10^{-11}$  и  $3,6 \cdot 10^{-11}$ . Полученная средняя величина произведения растворимости ( $3,2 \cdot 10^{-11}$ ) использована далее при оценке степени насыщения фтором подземных вод.

В связи с рассматриваемым вопросом необходимо остановиться на растворимости фтористого кальция в присутствии избыточных солей кальция. Как известно, растворимость этого соединения с ростом концентрации кальция уменьшается. Изменение растворимости фтористого кальция в водных растворах сернокислого и хлористого кальция показано в табл. 7, составленной по литературным данным (Treadwell и Köhl, 1926) и на основе результатов собственных опытов. Как следует из табл. 7, минимальная растворимость фтористого кальция наблюдается в растворе хлористого кальция, содержащем 1122 мг/л кальция. Далее, с ростом концентрации этого элемента растворимость флюорита начинает увеличиваться, что можно объяснить значительным снижением активности ионов фтора и кальция в концентрированных растворах. В соответствии с общим характером изменения коэффициента активности в зависимости от концентрации раствора (см. рис. 8, кривую 3) следует ожидать, что в определенных условиях растворимость флюорита, достигнув максимальных значений, снова начнет уменьшаться.

Анализ полученных данных показывает, что растворимость флюорита с ростом концентрации других солей, не содержащих ионов кальция, в начале увеличивается, а затем уменьшается. При

Таблица 7

Растворимость и коэффициенты активности флюорита в водных растворах сернокислого и хлористого кальция (температура комнатная)

Концентрация кальция		Концентрация фтористого кальция		Ионная сила раствора $\mu$	Коэффициент активности		$\frac{f_{\pm} \text{ расч.} - f_{\pm} \text{ опыт.}}{f_{\pm} \text{ расч.}}$ , %
мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л		$f_{\pm}$ расч.	$f_{\pm}$ опыт.	
10,0	0,50	19,5	0,50	0,00075	0,939	0,946	-0,7
10,4*	0,52	20,3*	0,52	0,00078	0,935	0,935	0,0
CaSO <sub>4</sub>							
565	28,2	5,7	0,147	0,056	0,578	0,560	+3,1
CaCl <sub>2</sub>							
1042*	52	4,9*	0,127	0,078	0,525	0,525	0,0
1122*	56	4,8*	0,124	0,084	0,513	0,520	-1,4
1202*	60	4,9*	0,127	0,090	0,501	0,501	0,0
16 3*	80	4,9*	0,127	0,120	0,452	0,453	-0,2
4008*	200	6,3*	0,162	0,300	0,283	0,284	-0,4
4650	232	6,4	0,168	0,348	0,257	0,253	+1,6
9300	464	7,8	0,200	0,696	0,148	0,179	-20,9
18600	928	9,4	0,242	1,392	0,066	0,080	-21,2

\* По данным Treadwell и Köhl, 1926.

этом в разбавленных растворах ( $\mu < 0,0156$ ) растворимость флюорита изменяется пропорционально ионной силе и не зависит от валентного типа добавленного электролита. В более концентрированных растворах характер растворимости определяется валентным типом соли, причем при одних и тех же значениях ионной силы раствора соли одновалентных ионов (типа NaCl) повышают растворимость значительно слабее, чем соли двух и одно-двухвалентных ионов (типа MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub>). Следует отметить, что в растворах солей одно-двух валентных ионов, т. е. солей аналогичного с фтористым кальцием валентного типа, зависимость коэффициента активности CaF<sub>2</sub> от ионной силы раствора подчиняется предельному уравнению Дебая и Гюккеля (2) в широком интервале величин  $\mu$  (до 0,3).

Полученные результаты также показывают, что характер влияния солей кальция на растворимость флюорита определяется двумя причинами: с одной стороны, добавочные количества ионов кальция в соответствии с законом действующих масс понижают растворимость, а с другой, — соль кальция, действуя как посторонний электролит, повышает ее до определенной величины.

На основании изложенного можно полагать, что характер миграции фтора в подземных водах будет главным образом определяться особенностями растворимости флюорита в тех или иных физико-химических условиях природной среды.

Содержание фтора в карбонатных породах

Таблица 8

Место отбора образца	Интервал глубины отбора образца, м	Порода	F, вес %
1	2	3	4
Верхний карбон (C <sub>2g1</sub> )			
г. Балашиха	59,0—64,5	Доломитизированный известняк	0,032
То же	64,5—66,5	Известняк	0,005
»	71,5—71,6	Доломит	0,059
»	71,6—73,6	»	0,060
»	71,6—73,6	»	0,060
»	74,6—77,9	Доломит глинистый	0,060
»	77,9—82,6	Доломит	0,121
»	85,0—88,0	Известняк	0,027
»	88,0—90,0	Известняк глинистый	0,040
г. Раменское	34,4—39,6	Известняк	0,030
То же	43,6—48,5	Известняк глинистый	0,088
»	48,5—53,4	Доломит глинистый	0,109
г. Крюково	46,5—48,5	Известняк глинистый	0,065
			$\bar{x}=0,058$
			$\sigma=0,030$
			$S\bar{x}=0,009$

Средний карбон (C <sub>2pd + mc</sub> )			
г. Балашиха	113,0—128,0	Известняк кавернозный	0,007
То же	133,0—137,0	Доломит	0,110
г. Балашиха	143,0—147,0	Доломит кавернозный	0,040
То же	147,0—159,0	Известняк доломитизированный	0,050
»	159,0—164,0	Доломит	0,120
»	164,0—169,0	Доломит глинистый	0,190
»	169,0—181,0	Доломит	0,137
г. Москва	93,0—97,0	Известняк	0,053
г. Раменское	60,7—64,5	»	0,025
То же	68,0—71,4	Доломит	0,069
»	82,4—87,4	Известняк	0,062
»	82,4—87,4	»	0,126
»	87,4—92,0	Известняк глинистый	0,088
»	92,0—96,0	»	0,164
»	98,6—99,7	Известняк	0,065
»	105,4—108,0	Известняк глинистый	0,052
			$\bar{x}=0,085$
			$\sigma=0,052$
			$S\bar{x}=0,013$

Примечание:  $\bar{x}$  — среднее арифметическое;  $\sigma$  — среднее квадратичное отклонение;  $S\bar{x}$  — средняя ошибка средней арифметической.

Продолжение табл. 8

Место отбора образца	Интервал глубины отбора образца, м	Порода	F, вес %
1	2	3	4
Средний карбон (C <sub>2ks</sub> )			
г. Балашиха	189,0—191,0	Известняк доломитизированный глинистый	0,110
То же	189,0—191,0	Доломит	0,076
»	189,0—191,0	»	0,071
»	191,0—202,0	Известняк	0,018
г. Балашиха	191,0—202,0	Известняк	0,036
То же	220,0—226,0	Доломит глинистый	0,120
»	220,0—226,0	Доломит	0,072
г. Москва	114,0—118,0	Доломит глинистый	0,066
То же	118,0—121,0	»	0,060
»	155,0—167,0	Известняк доломитизированный	0,029
г. Раменское	129,0—132,5	Известняк глинистый	0,212
То же	136,9—140,9	Доломит глинистый	0,141
»	146,2—150,2	Известняк	0,041
»	160,0—164,2	Доломит глинистый	0,054
д. Спасское Смоленской обл.	Обнажение	Доломит	0,042
д. Шахматово Смоленской обл.		Известняк	0,148
			$\bar{x}=0,081$
			$\sigma=0,054$
			$S\bar{x}=0,014$

Нижний карбон			
г. Балашиха	251,0	Известняк глинистый	0,238*
То же	252,0—258,0	Известняк	0,027
»	252,0—258,0	»	0,037
»	258,0—264,0	Доломитизированный известняк	0,039
г. Москва	199,0—204,5	Доломит	0,039
г. Раменское	194,0—202,0	Доломитизированный известняк	0,060
г. Калуга	Карьер	Известняк	0,031
д. Федуркино Смоленской области	Обнажение	»	0,054
			$\bar{x}=0,040^x$
			$\sigma=0,030$
			$S\bar{x}=0,011$

\* При расчете среднего содержания не учитывается образец, отмеченный звездочкой.

## Распределение фтора в каменноугольных отложениях

Содержание фтора изучалось в образцах керна карбонатных и глинистых пород без видимой флюоритовой минерализации. Фтор определялся титрометрическим ализарин-ториевым методом с отгоном (Чирков, 1957). Чувствительность метода 0,005%, точность  $\pm 10\%$ . Результаты исследования приведены в табл. 8.

Представленные в табл. 8 данные показывают, что образцы каменноугольных известняков и доломитов без видимой флюоритовой минерализации содержат от 0,005 до 0,238% фтора по весу.

Судя по средним величинам ( $C_3g_1$  — 0,058% F;  $C_2pd + mc$  — 0,085% F;  $C_2ks$  — 0,081% F и  $C_1$  — 0,040% F), наиболее обогащены фтором отложения среднего карбона, которые содержат фтора в 2,5 раза больше кларковой величины (0,033%) для данного типа пород.

Следует отметить, что при вычислении среднего содержания фтора в каширских отложениях не был включен образец с флюоритовой минерализацией, обнаруженной в районе г. Балашихи. Здесь в интервале 207—212 м флюорит выполняет мелкие трещины в кавернозном доломите. Общая мощность участка с видимой флюоритовой минерализацией не превышает 3 см. В этом же интервале, несколько ниже минерализованной зоны, встречен прослой палыгорскитовой глины. Выше по разрезу залегает второй прослой такой глины. Содержание фтора в образцах палыгорскитовых глин равно: в нижнем — 0,74% и в верхнем — 0,44%. Аналогичного типа палыгорскитовые глины, содержащие 0,33—0,48% фтора, обнаружены в каширских отложениях в районе городов Крюково и Раменское. Указанные глины повсеместно сопутствуют флюоритовой минерализации и являются своеобразным литологическим контролем ее.

Анализ полученных данных также показал относительную обогащенность фтором доломитов верхнего карбона, которые по сравнению с известняками того же возраста содержат почти в два раза больше фтора. В отложениях среднего карбона тенденция к накоплению фтора в доломитах проявляется значительно слабее или совсем не проявляется. Так, мячковско-подольские известняки содержат в среднем 0,07%, а доломиты — 0,102%. Содержание фтора в каширских известняках и доломитах практически одинаково.

Исследованные образцы глин (табл. 9) содержат фтора от 0,11 до 0,203%, в среднем 0,151%, т. е. почти в три раза выше кларковой величины (0,057%) для данного типа пород. При этом среднее содержание вычислено без учета образцов палыгорскитовых глин.

На основании имеющихся данных (Апельцин и Золотова, 1960; Distan и Вгау, 1941) можно предположить, что более высокое содержание фтора в глинах по сравнению с известняками и доломитами связано с явлением сорбции этого элемента минералами глин в процессе фильтрации воды через толщу глинистых по-

Таблица 9

Содержание фтора в глинах верхнего и среднего карбона (г. Балашиха)

Интервал отбора образца, м	Геологический возраст пород	Содержание фтора, %
73,0—74,6	$C_3g_1$	0,180
74,6—77,9	$C_3g_1$	0,130
77,9—82,0	$C_3g_1$	0,110
187,0—191,0	$C_2ks$	0,203
232,0—236,0	$C_2vr$	0,113
240,0—245,0	$C_2vr$	0,122
245,0—251,0	$C_2vr$	0,200

$$\bar{x}=0,151$$

$$\sigma=0,013$$

$$\bar{S}_x=0,005$$

род. При этом происходит замещение фтором гидроксильной группы, входящей в состав минералов глин. Весьма высокое содержание фтора (до 0,74%) в палыгорскитовых глинах, по-видимому, обусловлено хорошими сорбционными свойствами минералов группы палыгорскита.

Таким образом, как карбонатные, так и глинистые породы в границах исследуемого района, характеризуются довольно высоким содержанием фтора. В разрезе осадочной толщи района относительно пониженное содержание фтора установлено в карбонатных породах верхнего и нижнего карбона, что, по-видимому, обусловлено значительной промытостью пород указанных отложений в последующие геологические периоды.

Наиболее высоким содержанием фтора характеризуются отложения каширского горизонта. Скопления флюорита, присутствующие в этих отложениях, как уже отмечалось выше, установлены в различных пунктах Московской синеклизы, что свидетельствует о региональном характере проявления флюоритовой минерализации. Накопление в каширских отложениях значительных количеств фтора, связанного с флюоритовой минерализацией и палыгорскитовыми глинами, вероятнее всего, произошло не в процессе их образования в бассейне осадконакопления, а в результате перераспределения данного элемента в толще осадочных пород карбона.

### Выщелачиваемость фтора из водовмещающих пород

При взаимодействии подземной воды с горной породой одновременно протекают два процесса: растворение и кристаллизация, причем в начальной стадии первый процесс протекает быстрее, чем второй. В условиях химического равновесия скорости указанных процессов равны друг другу, т. е. количество растворившегося в

единицу времени того или иного минерального компонента породы соответствует такому же количеству этого компонента, выпавшего в осадок. Длительность промежутка времени, в течение которого растворение преобладает над кристаллизацией, определяется растворимостью минерала в данных физико-химических условиях. При прочих равных условиях чем меньше растворимость минерала, тем быстрее наступает состояние равновесия.

Опыты по определению растворимости флюорита показывают, что состояние химического равновесия наступает практически через несколько суток. В отличие от этого в природных условиях, когда мы имеем дело не с чистым минералом, а с породой, в которой содержится фтора в сотни раз меньше и для извлечения его необходимо растворить определенный объем породы, указанное состояние, по-видимому, может наступить через весьма длительный промежуток времени. Фактически состояние химического равновесия в прямом смысле этого термина в природных условиях не достижимо, так как параметры природной системы не являются стабильными. Поэтому, говоря о равновесии, следует иметь в виду подвижный характер его.

Экспериментальные исследования процессов взаимодействия воды и породы хотя полностью и не отражают природных условий, однако они дают некоторое общее представление о характере этого взаимодействия. В результате опытов можно оценить скорость накопления фтора в воде в зависимости от концентрации его в карбонатной породе и от растворимости этой породы и флюорита в данных условиях. Для оценки этих явлений было проведено несколько опытов по выщелачиванию фтора из образцов пород, полученных при бурении скважины в г. Балашихе. Опыты проводились в статических условиях.

Из предварительно измельченных образцов были составлены четыре средние пробы с содержанием фтора от 0,046% до 0,11% (табл. 10).

Таблица 10  
Содержание фтора в средних пробах пород

№ опыта	Литологический состав пород	Геологический индекс пород	Содержание фтора, %
1	Известняки и доломиты	$C_3$	0,046
2	Преобладают доломиты	$C_2ks$	0,065
3	Преобладают известняки	$C_2pd + mc$	0,070
4	Карбонатные и глинистые породы . . . . .	$C_{2+3}$	0,110

Навески породы по 100 г каждая помещали в бутылки с дистиллированной водой (отношение  $T:Ж=1:10$ ). Содержимое буты-

лей (за исключением опыта 4) периодически взбалтывали. В жидкой фазе, отфильтрованной через мембранный фильтр, определяли содержание фтора. По результатам опытов построены графики (рис. 10).

Характер показанных кривых свидетельствует, что в начале опыта накопление фтора в жидкой фазе идет весьма интенсивно. Так, в течение первых пяти минут взаимодействия воды с породой концентрация фтора в растворе в опытах 2 и 3 достигла соответственно 0,8 и 1,0 мг/л. Далее через 2—3 дня скорость накопления фтора заметно упала и в течение длительного проме-

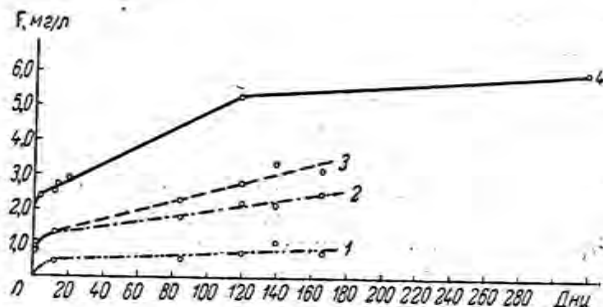


Рис. 10. Выщелачиваемость фтора из карбонатных и глинистых пород: 1 — верхнего карбона  $C_3$ ; 2 — среднего карбона ( $C_2ks$ ); 3 — среднего карбона  $C_2pd+mc$ ; 4 — верхнего и среднего карбона.

жутка времени оставалась практически постоянной. Затем, судя по данным опыта 4, наблюдается дальнейшее снижение скорости выщелачивания.

Отмеченные особенности накопления фтора в растворе в зависимости от длительности взаимодействия воды с породой можно объяснить изменением условий выщелачивания. При достаточно высокой степени измельчения породы в составе наиболее мелких фракций ее могут находиться обломки или целые кристаллики флюорита, размер которых соответствует размеру этих мелких фракций. Кроме того, некоторое количество кристалликов или их обломков находится в поверхностном слое более крупных частиц.

Поэтому в начальной стадии опыта накопление фтора в растворе идет главным образом за счет растворения этих двух наиболее доступных выщелачиванию фракций. Далее фтор выщелачивается из внутренних участков частичек породы. При этом контакт раствора с минералом возможен при растворении некоторой части породы.

Следовательно, для начального этапа скорость выщелачивания фтора в основном определяется степенью измельчения породы,

а для последующих, которые наиболее отвечают природным условиям, растворимостью породы.

Растворимость карбонатных пород в свою очередь зависит от растворимости минералов доломита и кальцита; последний в зоне гидрокарбонатных вод более растворим (Власов и др., 1964; Родионов, 1949; Соколов, 1962). Это обстоятельство до некоторой степени объясняет более низкую скорость выщелачивания фтора из образца карбонатных пород каширского горизонта, в составе которых преобладают доломиты.

Выше было отмечено, что доломиты, слагающие разрез верхне-каменноугольных отложений, содержат вдвое больше фтора, чем известняки того же возраста. Причиной такого различия, по-видимому, является относительно пониженная вымываемость фтора из доломитов.

Скорость выщелачивания фтора зависит также от содержания кальция в жидкой фазе и ее химического состава. В определенный момент времени в растворе, взаимодействующем с горной породой, может установиться такое соотношение фтора и кальция, которое будет отвечать состоянию химического равновесия. В этом состоянии фактическое содержание фтора должно соответствовать расчетному, вычисленному по уравнению произведения растворимости (1).

В опыте 4 через 320 дней после его начала в жидкой фазе содержалось (в мг/л):  $F^-$  — 6,0;  $Cl^-$  — 11,9;  $HCO_3^-$  — 259,0;  $SO_4^{2-}$  — 180,4;  $Ca^{2+}$  — 46,4;  $Mg^{2+}$  — 38,6.

По условиям опыта также дано:

$$\lg [Ca^{2+}] = -2,9355, \lg PP_{CaF_2} = -10,2851,$$

$$\mu = 0,0133, -\lg f_{\pm} = \sqrt{0,0133} = 0,1153.$$

Прологарифмировав уравнение произведения растворимости и решив его относительно фтора, получим:

$$\lg [F_{расч.}^-] = \frac{\lg PP_{CaF_2} - \lg [Ca^{2+}] - 3 \lg f_{\pm}}{2}.$$

Подставив в это выражение исходные данные, найдем расчетное содержание фтора, отвечающее условиям опыта:

$$\lg [F_{расч.}^-] = \frac{-10,2851 + 2,9355 + 3 \cdot 0,1153}{2} = -3,5018.$$

$$F_{расч.}^- = 0,000315 \text{ г-ион/л} = 6 \text{ мг/л}.$$

Следовательно, можно считать, что в опыте 4 состояние химического равновесия установилось через 320 дней после его начала.

Анализируя результаты опытов, можно дать сравнительную оценку скорости накопления фтора в подземных водах. В начале опыта скорость выщелачивания фтора в основном зависит от степени измельчения породы. Поскольку эти условия менее всего отражают естественный процесс, то при оценке скорости выщелачи-

вания начальный этап не принимался в расчет. Для второго этапа скорости выщелачивания соответственно равны (мг/л в сутки): опыт 1 — 0,003; опыт 2 — 0,008; опыт 3 — 0,014; опыт 4 — 0,025.

Следующий этап, когда раствор приближается к насыщенному, характеризуется еще более низкими скоростями выщелачивания. Так, в условиях, близких к состоянию химического равновесия (опыт 4), за 200 дней содержание фтора в жидкой фазе повысилось с 5,3 до 6,0 мг/л, т. е. по сравнению со вторым этапом скорость уменьшилась в 7 раз.

Предположив, что во всех опытах соотношение скоростей накопления фтора во втором и третьем этапах будет таким же, как в опыте 4, т. е. они уменьшатся в 7 раз, получим следующие значения скоростей накопления фтора для третьего конечного этапа (мг/л в сутки): опыт 1 — 0,0004; опыт 2 — 0,0011; опыт 3 — 0,0020; опыт 4 — 0,0035.

На основе полученных величин рассчитаем длительность образования вод с концентрацией фтора, отвечающей состоянию химического равновесия. Приняв за начало конечного этапа содержание фтора в жидкой фазе, равное 5 мг/л, на основании данных опыта 1 рассчитаем величину  $T_{нас}$  для вод верхнего карбона:

$$T_{нас} = \frac{5 \text{ мг/л}}{0,003 \frac{\text{мг/л}}{\text{сутки}}} + \frac{1 \text{ мг/л}}{0,0004 \frac{\text{мг/л}}{\text{сутки}}} = 4170 \text{ суток} \approx 11 \text{ лет}.$$

Аналогичные величины  $T_{нас}$  для вод среднего карбона (опыты 2 и 3) будут равны 2 и 4 годам соответственно.

Несомненно, что в природных условиях скорость накопления фтора в подземных водах значительно меньше величин, полученных на основании опытов. Во-первых, подземные воды взаимодействуют с породой, находящейся в коренном залегании, а не измельченной. Во-вторых, подземная вода даже на самом начальном этапе формирования содержит значительное количество кальция, который, понижая ее выщелачиваемую способность, ограничивает скорость накопления фтора. Однако, судя по средней скорости водообмена в пределах Московского артезианского бассейна, равной 80 годам, следует ожидать, что порядок величин, характеризующих длительность процесса накопления фтора в подземных водах и в условиях опыта, по-видимому, будет довольно близок.

Таким образом, скорость накопления фтора в подземных водах в основном зависит от растворимости горных пород, содержания в них фтора и растворимости флюорита в данных природных условиях.

#### Соотношение между фтором и кальцием в подземных водах

Общий характер изменения содержания фтора в подземных водах в зависимости от их сульфатности иллюстрируется графиком «б» рис. 11, при построении которого использованы главным обра-

зом результаты анализов вод среднего карбона. В данном случае сульфатность вод служит показателем длительности их контакта с водовмещающими породами.

Как следует из графика, в интервале от 0 до 50—70 мг/л содержание фтора в подземных водах довольно быстро увеличивается. При более высоких значениях сульфатности вод накопление фтора практически прекращается. Сопоставляя график «а», показывающий изменение содержания кальция в подземных водах с

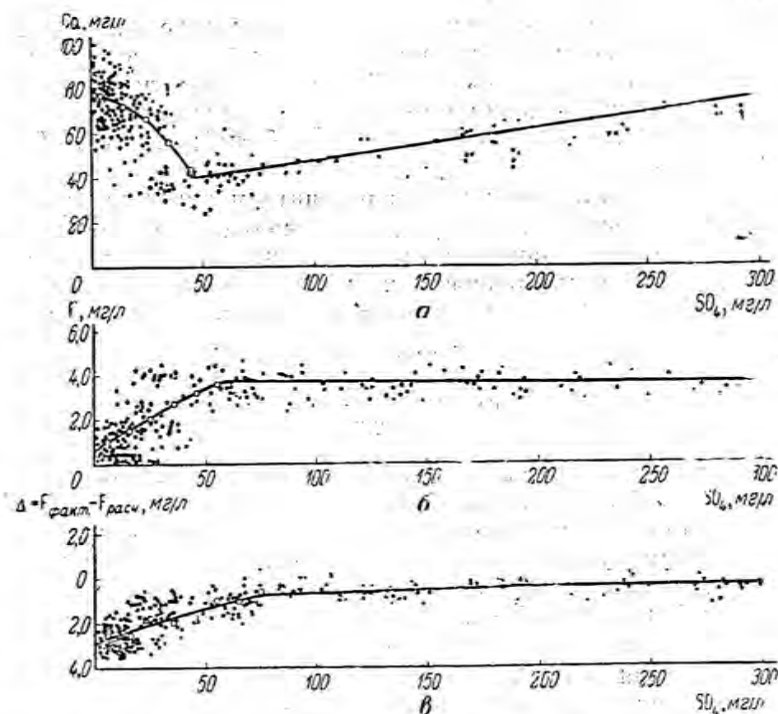


Рис. 11. Изменение содержания кальция (а) и фтора (б), а также разности между фактическим и расчетным содержанием фтора (в) в зависимости от сульфатности вод.

графиком «б», нетрудно прийти к выводу, что накопление фтора в водах повышенной сульфатности ограничивается кальцием. Однако такое сопоставление, указывая на связь между фтором и кальцием, еще не отражает истинный характер причин, определяющих ее.

В условиях химического равновесия фактически наблюдаемая величина содержания фтора в подземной воде должна соответствовать величине, рассчитанной по уравнению произведения растворимости, причем разность между ними может служить мерилем отклонения этой системы от равновесных условий. Расчетное со-

держание фтора можно определить по следующему преобразованному уравнению произведения растворимости, полученному из уравнения (1)\*:

$$F = 21,5 \sqrt{\frac{1}{f_{\pm} Ca}}; \quad (8)$$

где  $F$  — расчетное содержание фтора, мг/л;  $Ca$  — фактическое содержание кальция, мг/л;  $(f_{\pm})$  — средний коэффициент активности ионов фтора и кальция в подземной воде соответствующей ионной силы.

На основе полученных расчетных данных построен график «в» (см. рис. 11), из которого следует, что подземные воды относительно невысокой сульфатности в значительной степени недонасыщены фтором. Для большей наглядности было произведено усреднение величин отклонений при помощи метода наименьших квадратов, в результате чего для различных участков кривой «в» получены следующие уравнения:

$$\Delta_1 = 2,8 - 0,028 SO_4,$$

$$\Delta_2 = 1,0 - 0,004 SO_4,$$

$$\Delta_3 = 0,4 - 0,001 SO_4,$$

где  $\Delta$  — разность между фактическим и расчетным содержанием фтора в подземных водах. Первое уравнение было определено при значениях  $SO_4$  от 0 до 70, второе — от 100 до 200 и третье — от 200 до 300 мг/л.

Как следует из графика «в» (см. рис. 11), наиболее быстро насыщаются фтором подземные воды в интервале сульфатности от 0 до 70 мг/л. Этому благоприятствуют хорошая растворимость известняков и доломитов в зоне гидрокарбонатных вод и снижение концентрации кальция в этих водах. Далее, с ростом сульфатности вод растворяющая способность их уменьшается, повышается концентрация кальция и насыщение подземных вод фтором происходит значительно медленнее. Практически подземные воды среднего карбона, содержащие более 200 мг/л сульфатного иона, можно считать насыщенными фтором.

Следует также отметить, что по мере роста сульфатности пределы варьирования содержания фтора в подземных водах уменьшаются.

В интервале от 0 до 50—70 мг/л  $SO_4$  более тесная связь установлена между фтором и величиной отношения магния к кальцию. Величина этого отношения зависит как от условий формирования вод, так и от распределения магния и кальция в породах.

Средняя величина отношения магния к кальцию, вычисленная

\* Величина произведения растворимости ( $PP_{CaF_2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$  рассчитана на основе собственных данных по растворимости флюорита в дистиллированной воде при температуре 7—8°C.



Нами по литературным данным (Ронов, 1956), составляет: для пород нижнего карбона — 0,13, а среднего — 0,26. Для пород верхнего карбона в области их глубокого залегания, т. е. за пределами исследуемой территории (Вологда, Солигалич, Шарья, Горький), эта величина равна 0,30.

Величину отношения  $\frac{Mg}{Ca}$  можно получить косвенным путем из соотношения магния и кальция в подземных водах. В недонасыщенной магнием и кальцием подземной воде концентрация этих элементов пропорциональна их содержанию в природе. При этом, чем меньше длительность взаимодействия воды с породой, тем ближе величина отношения магния к кальцию в воде аналогичной величине в породе.

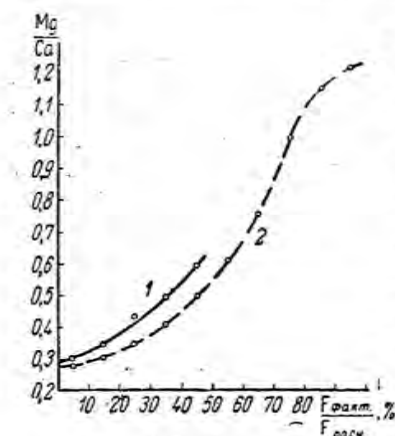


Рис. 12. Изменение средней величины отношения магния к кальцию в водах различной степени насыщения фтором: 1 — верхний карбон; 2 — средний карбон.

химических анализов карбонатных пород.

При одинаковой магниезальности карбонатных пород соотношение магния и кальция в подземных водах может быть использовано для сравнительной оценки обогащения фтором горных пород. Так, из графиков (рис. 13 и 14) видно, что при одном и том же отношении магния к кальцию воды верхнего карбона содержат фтора меньше, чем среднего. Это вполне согласуется с приведенными выше результатами исследования содержания фтора в отложениях верхнего и среднего карбона.

Об условиях накопления фтора в подземных водах можно судить по степени насыщения их данным компонентом, которая равна отношению фактически наблюдаемого содержания фтора в подземной воде ( $F_{факт}$ ) к расчетному, вычисленному ( $F_{расч}$ ) для данных условий по уравнению произведения растворимости (8).

Изменение степени насыщения фтором подземных вод верхнего

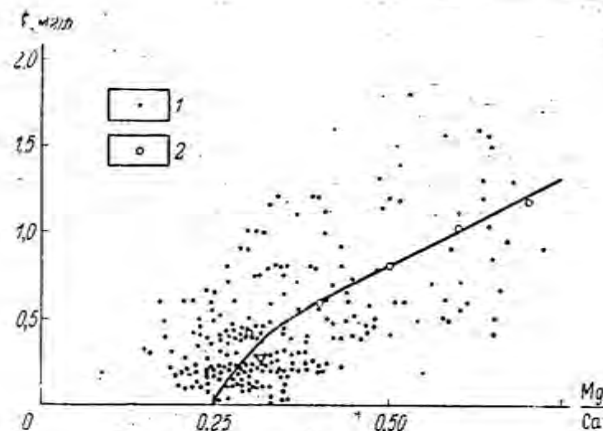


Рис. 13. Изменение содержания фтора в зависимости от величины отношения магния к кальцию в водах верхнего карбона: 1 — отдельные значения; 2 — средние величины.

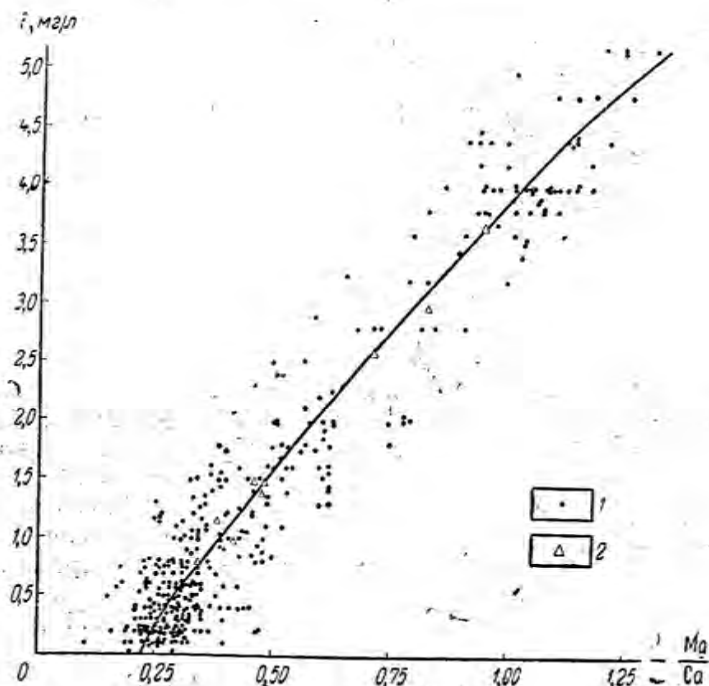


Рис. 14. Изменение содержания фтора в зависимости от величины отношения магния к кальцию в водах среднего (1) и нижнего (2) карбона.

и среднего карбона в зависимости от величины отношения  $\frac{Mg}{Ca}$  показано на рис. 15. Кривая 1 на этом рисунке отражает изменение отношений  $F_{факт}/F_{расч}$  % в подземных водах среднего карбона, а кривая 2 — верхнего. Расположение этих кривых свидетельствует о том, что в первом случае средняя скорость насыщения фтором подземных вод значительно выше, чем во втором.

По мере увеличения отношения магния к кальцию вода все более и более приближается к состоянию химического равновесия,

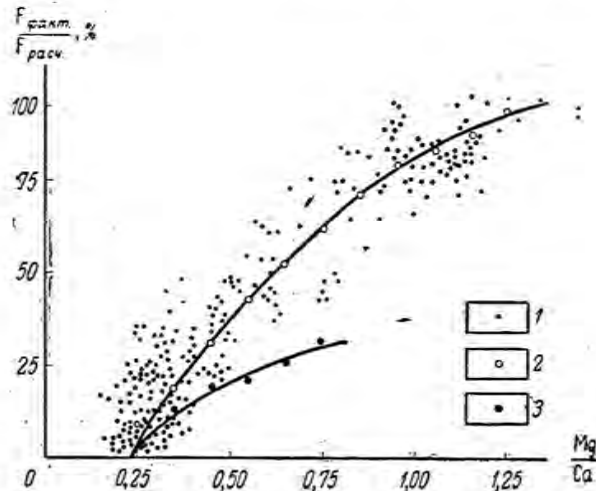


Рис. 15. Изменение степени насыщения фтором подземной воды в зависимости от соотношения в ней магния и кальция:  
Средний карбон: 1 — отдельные значения; 2 — средние величины; 3 — верхний карбон, средние величины.

и скорость насыщения ее фтором заметно падает. Подземные воды среднего карбона, по содержанию фтора и кальция отвечающие или близкие к состоянию химического равновесия, имеют величину отношения магния к кальцию 1,0—1,5. Примером таких вод могут служить воды среднего карбона, которые в районе Москвы насыщены фтором на 60—110%, в среднем на 84%. Здесь же воды нижнего карбона, формирующиеся при более затрудненных условиях водообмена, насыщены фтором на 71—112%, в среднем на 93%. К востоку от Москвы в районе г. Балашихи степень насыщения фтором вод нижнего карбона изменяется от 71 до 107%, составляя в среднем 99%.

В насыщенном растворе под влиянием случайных факторов соотношение между фтором и кальцием может быть нарушено. При этом характер распределения вероятностей отклонения системы от равновесных условий должен подчиняться закону нормального рас-

пределения. Согласно этому закону пределы варьирования случайной величины с заданной вероятностью можно найти из следующего соотношения:

$$x_i = \bar{x} \pm \sigma t,$$

где  $\bar{x}$  — среднее арифметическое ряда;  $\sigma$  — среднее квадратичное отклонение;  $t$  — нормированное отклонение.

Значение  $\bar{x}$  в этом выражении для насыщенного раствора соответствует 100%. Величина  $\sigma$ , вычисленная для близких к состоянию химического равновесия подземных вод нижнего карбона (гг. Москва и Балашиха), равна 10,7%.

Нормированное отклонение ( $t$ ) для выборки из 28 вариантов с вероятностью 0,99 не превышает 2,78. Подставив в приведенное выше выражение значения  $\bar{x}$ ,  $\sigma$  и  $t$ , получим:

$$x_i = 100 \% \pm 10,7 \cdot 2,8 = 100 \% \pm 30 \%$$

Таким образом, вычисленные пределы случайного варьирования величины насыщения с вероятностью  $P=0,99$  не превышают  $\pm 30\%$ , причем эта величина больше, чем наполовину складывается из аналитических погрешностей определения фтора, кальция и ионного состава вод.

Однако наблюдения показывают, что ряд скважин дает воду с содержанием фтора, несколько превышающим расчетную величину процента пересыщения вод. По результатам единичных анализов различные таких вод установлено в городах Клину, Коломне, Дубне и Владимире. Все эти пункты расположены в пределах дренирующихся долин. Отличительной особенностью формирующихся здесь подземных вод является значительное варьирование содержания отдельных компонентов и, в частности, фтора. Так, в г. Коломне скважина городского водопровода давала воду из каширских отложений с концентрацией фтора от 3,5 до 5,5 мг/л. При таком содержании фтора степень насыщения воды этим элементом колеблется от 104 до 148%. Следует отметить, что последняя величина наблюдалась всего лишь один раз. В районе Владимира скважины из верхнегжельских отложений дают воду с содержанием фтора 3,25—3,4 мг/л. Степень насыщения фтором достигает 143%. Вода по химическому составу сульфатная кальциевая. Содержание кальция составляет 489—513 мг/л, а сульфатного иона 1460—2112 мг/л. Несколько меньшая степень перенасыщения вод верхнего карбона (130—133%) установлена в районе г. Дубны.

В пределах дренирующихся долин содержание в подземной воде тех или иных ионов находится в прямой зависимости от соотношения объемов смешиваемых вод выше- и нижележащих горизонтов. Расчеты (табл. 11) показали, что в случае смешения вод, насыщенных фтором на 107 и 103%, образовавшаяся смесь с новым соотношением кальция и фтора будет значительно пересыщена.

Из табл. 11 и приведенных на рис. 16 графиков следует, что

Таблица 11

## Вероятные пределы насыщения фтором смеси двух вод

Объем добавленной воды (3) в смеси, %	$\mu$	$f_{\pm}$	$Ca$ , мг/л	$F_{\text{факт.}}$ , мг/л	$F_{\text{расч.}}$ , мг/л	$\frac{F_{\text{факт.}}}{F_{\text{расч.}}}$ , %
Исходная вода						
	0,008	0,536	27,1	6,0	5,6	107
Смесь двух вод						
9,1	0,016*	0,413	65,6*	5,7*	4,1	139
20,0	0,025*	0,332	112,0*	5,4*	3,5	154
25,0	0,031*	0,302	132,4*	5,3*	3,4	156
33,3	0,039*	0,257	168,5*	5,0*	3,3	152
50,0	0,054*	0,200	239,4*	4,6*	3,1	147
Добавленная вода						
	0,100	0,114	451,7	3,1	3,0	103

вероятные пределы насыщения фтором смешанной воды определяются главным образом соотношением объемов исходных вод и различием в этих водах концентрации фтора и кальция.

Образовавшийся пересыщенный раствор, по-видимому, некоторый промежуток времени будет находиться в метастабильном состоянии, причем чем дальше он отклонится от точки равновесия, тем больший промежуток времени пройдет до момента наступления состояния равновесия. В процессе перехода раствора в это состояние избыток фтора по отношению к кальцию выпадает в осадок в виде фтористого кальция. Описанное выше явление образования пересыщенных фтором подземных вод, по-видимому, может иметь место не только на участках разгрузки водоносных горизонтов, но также и в областях их питания.

Следовательно, возможность образования пересыщенных фтором подземных вод в значительной мере обусловлена характером питания и дренирования водоносных горизонтов, а не специфическими особенностями химического состава этих вод. Образование комплексных соединений фтора в присутствии значительных количеств кальция в подземных водах карбона маловероятно. Поэтому влияние комплексообразования на формирование пересыщенных фтором вод в данных условиях, по-видимому, не имеет существенного значения. В частности, в весьма сложной по химическому со-

\* Значения  $\mu$ ,  $Ca$  и  $F_{\text{факт.}}$  рассчитывались по формуле взвешенной средней арифметической. Величину  $f_{\pm}$  определяли по уравнению (2).  $F_{\text{расч.}}$  — по уравнению произведения растворимости (8).

ставу морской воде фтор присутствует в виде простого иона (Виноградов, 1967).

В насыщенных фтором подземных водах концентрация этого элемента изменяется в зависимости от содержания кальция в соответствии с уравнением произведения растворимости. На графике (рис. 17) показан общий характер такой зависимости, существую-

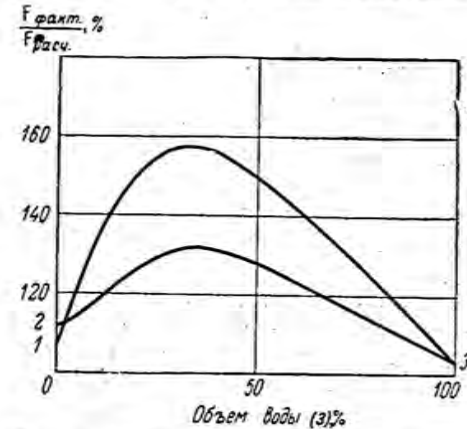


Рис. 16. Зависимость вероятных пределов насыщения фтором от соотношения смешиваемых объемов вод:

Скважины: 1 — г. Клин ( $C_2ks + pd + mc$ ); 2 — г. Фрязино ( $C_2pd + mc$ ); 3 — г. Ликино-Дулево ( $C_2pd + mc$ ).

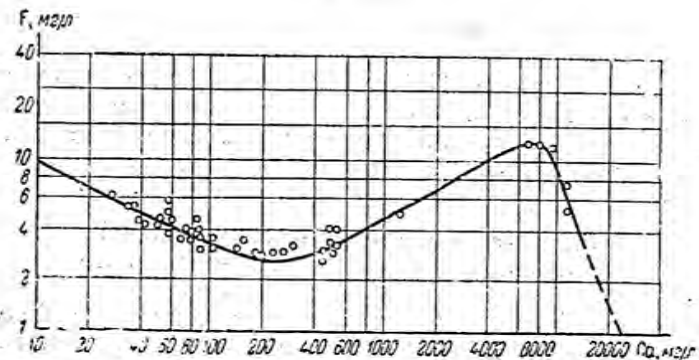


Рис. 17. Зависимость содержания фтора от концентрации кальция в подземных водах.

щей в подземных водах различных гидрохимических типов. Как следует из этого графика, в пресных гидрокарбонатных и соленоватых сульфатных водах в интервале концентраций кальция от 25 до 300—350 мг/л содержание фтора уменьшается с 6 до 3—3,5 мг/л.

В соленых водах и рассолах хлоридного натриевого типа с ростом концентрации кальция до 6000—7000 мг/л содержание фтора не уменьшается, как следовало бы ожидать, а, наоборот, увеличивается до 12—13 мг/л. Вода с таким содержанием фтора получена из скважин, вскрывших среднедевонские и кембрийские отложения (г. Москва, скважины бальнеологической лечебницы и мясокомбината), а также окские отложения (г. Мелекесс).

Следующий участок кривой построен по результатам анализа воды скважин, вскрывших яснополянские отложения (г. Мелекесс). Исследованная вода хлоридного натриевого типа при концентрации кальция 11000—12000 мг/л содержала 5—7 мг/л фтора, т. е. почти вдвое меньше, чем это было установлено в водах выщелачивающих окских отложений. Здесь же расположенная скважина вскрыла верхнедевонские отложения, в воде которой хлоридного кальциево-натриевого типа, содержащей 36000 мг/л кальция, фтор не был обнаружен.

Анализируя соотношение фтора и кальция в подземных водах различных гидрохимических типов, можно прийти к парадоксальному выводу, что в одном случае кальций ограничивает накопление фтора, а в другом, наоборот, способствует его накоплению. Однако с точки зрения физико-химических особенностей растворимости фтористого кальция это явление вполне закономерно.

Как следует из уравнения произведения растворимости (8), величина содержания фтора является функцией двух переменных: содержания кальция и коэффициента активности. Поскольку содержание кальция растет значительно медленнее, чем уменьшается коэффициент активности  $f^{\pm}$ , то в определенных условиях произведение  $Ca f^{\pm}$ , достигнув максимума, начнет уменьшаться. Максимальному значению этого произведения соответствует минимальное содержание фтора. В хлоридных натриевых рассолах величина коэффициента активности, а следовательно, и произведение  $Ca f^{\pm}$  минимальные. Поэтому в таких водах содержание фтора достигает наибольшей величины. Затем коэффициент активности начинает возрастать и произведение  $Ca f^{\pm}$  быстро увеличивается, а содержание фтора в подземных водах уменьшается.

### Влияние гидрогеохимических условий на накопление фтора в подземных водах

Под гидрогеохимическими условиями мы понимаем совокупность физико-химических свойств подземных вод ( $t$ , pH, концентрация кальция и ионная сила) и горных пород (растворимость, химический состав и содержание фтора), в зависимости от которых меняется растворимость флюорита и, как следствие этого, — накопление фтора в подземных водах. В свою очередь изменение этих свойств во многом определяется характером питания, движения и дренирования подземных вод на площади выделенных зон.

Одним из основных показателей гидрогеохимических условий

в границах той или иной зоны является степень насыщения подземных вод фтором.

Расчеты показывают, что при содержании фтора до 0,5 мг/л (первая зона) воды карбона насыщены фтором не более чем на 15%, т. е. эти воды, несмотря на довольно значительное содержание кальция (80—100 мг/л), по отношению к фтору водовмещающих карбонатных пород обладают наиболее высокой выщелачивающей способностью.

Воды карбона с концентрацией фтора от 0,5 до 1,5 мг/л при содержании кальция от 50 до 90 мг/л насыщены фтором на 15—40%, в среднем на 25%. При такой степени насыщения процесс выщелачивания фтора из водовмещающих пород также будет преобладать над процессом осаждения его в виде фтористого кальция.

Воды карбона с концентрацией фтора от 1,5 до 3,0 мг/л (третья зона) насыщены фтором на 30—80% и более. По содержанию кальция они отличаются значительным разнообразием. Наибольших значений концентрация кальция достигает в солоноватых водах верхнего карбона, формирующихся в области распространения пермских гипсоносных отложений. Однако довольно высокий (до 2—3 г/л) солевой состав этих вод обуславливает сравнительно небольшую физико-химическую активность ионов кальция. Поэтому воды, резко отличающиеся по содержанию кальция, содержат практически одинаковое количество фтора. Так, в районе г. Вязники подземная вода при концентрации кальция 537 мг/л содержала фтора 1,9 мг/л, а в районе д. Правда — соответственно 220,4 и 2,2 мг/л, причем первая насыщена фтором на 76%, а вторая — на 83%.

Подземные воды карбона, формирующиеся в границах третьей зоны, по сравнению с водами второй и в особенности первой зоны отличаются значительно меньшей выщелачивающей способностью. Ограничивающее влияние кальция на накопление фтора здесь проявляется заметно сильнее.

Воды карбона с содержанием фтора более 3,0 мг/л (четвертая зона) практически повсеместно относятся к насыщенным.

В солоноватых сульфатных водах верхнего карбона (четвертая зона), содержащих до 300—500 мг/л кальция, гидрогеохимические условия неблагоприятны для выщелачивания фтора из водовмещающих пород. Однако такие условия, по-видимому, существуют на сравнительно ограниченной площади, непосредственно примыкающей к изолинии 3,0 мг/л фтора. В более глубоких частях синеклизы выщелачивающая способность подземных вод увеличивается и в хлоридных рассолах содержание фтора будет повышено.

Пресные гидрокарбонатные воды среднего карбона (четвертая зона) содержат сравнительно мало кальция, от 25 до 65—75 мг/л. В районе Москвы содержание кальция равно 25—40 мг/л, а фтора — 4—6 мг/л. На восток и северо-восток от Москвы, в направлении погружения водоносных пород под толщу более молодых отложений содержание кальция в подземных водах увеличивается,

а фтора — несколько понижается. Так, скважины пос. Куровское давали воду с концентрацией кальция и фтора соответственно 212—272 мг/л и 2,8—3,1 мг/л. В районе г. Ликино-Дулево содержание кальция в подземных водах среднего карбона увеличено почти вдвое (до 452 мг/л), а концентрация фтора остается на том же уровне (3,1 мг/л). В области Владимиро-Шилковского прогиба (пос. Тума) при концентрации кальция 276,6 мг/л подземные воды содержат 3,2 мг/л фтора. Практически в указанных водах повышение концентрации кальция компенсируется относительно небольшой величиной активности его ионов. Поэтому, сравнивая фактически наблюдаемые концентрации ионов фтора и кальция, мы не обнаруживаем какой-либо связи между этими ионами.

Степень насыщения фтором пресных гидрокарбонатных и соленых сульфатных вод среднего карбона на площади четвертой зоны колеблется от 60 до 110—115%. В районе Москвы воды среднего карбона насыщены фтором на 60—110%, в направлении погружения водоносных пород степень насыщения вод фтором повышается до 97—111%. (г. Фрязино 111%, пос. Куровское (100—108%, г. Шатура 97%, г. Ликино-Дулево 103%, пос. Тума 102%).

Воды нижнего карбона на площади четвертой зоны также практически повсеместно насыщены фтором.

Таким образом, по площади распространения водоносных горизонтов карбона в зависимости от гидрогеологических и геохимических условий характер накопления фтора в подземных водах может существенным образом меняться. Отличительной особенностью вод начального этапа формирования (первая и вторая зона) является их значительная недонасыщенность фтором. Хотя выщелачивающая способность таких вод весьма высока, тем не менее, благодаря хорошим условиям водообмена, эти воды отличаются относительно низким содержанием фтора.

Гидрогеологические условия в границах третьей зоны различных водоносных горизонтов карбона в общем практически одинаковы, однако, геохимическая обстановка, в условиях которой происходит формирование вод верхнего карбона, существенно образом отличается. Присутствие на ряде участков в кровле верхнего карбона загипсованной толщи пермских отложений обуславливает формирование сульфатных вод, содержащих значительное количество кальция. Воды третьей зоны по соотношению фтора и кальция приближаются к насыщенным. По выщелачивающей же способности они занимают промежуточное положение между первой, второй зонами, с одной стороны, и четвертой — с другой.

Соотношение фтора и кальция в водах четвертой зоны практически повсеместно отвечает условиям химического равновесия.

Значительные скорости водообмена и высокая выщелачивающая способность недонасыщенных фтором вод определяют вынос огромных масс фтора из водовмещающих пород. В последнее время на развитие этого процесса существенное влияние также оказывает интенсивная эксплуатация подземных вод. Нами сделана

попытка оценить количество фтора, выносимое пресными водами исследуемой территории при их эксплуатации и естественной разгрузке в реки. Так, при величине современного водопотребления, равной  $1 \cdot 10^9$  м<sup>3</sup> воды в год (Бочевер и Ковалева, 1966), общее количество фтора, выносимое этой водой, составляет приблизительно 1000 т, а с учетом естественной разгрузки водоносных горизонтов карбона в реки, величина которой оценивается в  $9 \cdot 10^9$  м<sup>3</sup> воды в год, — суммарное количество фтора, извлекаемое подземной водой из горных пород, составит 10 000 т в год\*.

Общее количество фтора в каменноугольных известняках и доломитах исследуемой территории, при среднем его содержании, равном 0,072%, может быть оценено приблизительно в 500·10<sup>9</sup> т. Сопоставляя полученные величины, можно прийти к выводу, что при существующих гидрогеологических условиях заметное изменение содержания фтора в водовмещающих породах может произойти через весьма длительный промежуток времени, измеряемый геологическими периодами.

В области распространения пресных и соленых, насыщенных фтором подземных вод процесс ведет к обогащению этим элементом карбонатных пород. Как показывают экспериментальные данные, в этих условиях возможно замещение кальция флюоритом, причем скорость реакции замещения пропорциональна концентрации фтора в растворе и поверхности кальцита (Щербань, 1968; Pasquali и Bisque, 1963). Процесс метасоматического замещения может протекать в широком диапазоне рН, от 4,0 до 8,5. Замещение зерен кальцита, а также и доломита флюоритом нередко наблюдается при минералогических исследованиях шлифов карбонатных пород (Кротов, 1928; Пустовалов, 1937). Широкое распространение насыщенных фтором подземных вод свидетельствует о значительности масштаба процесса метасоматического замещения каменноугольных известняков и доломитов флюоритом.

В процессе формирования вод их химический состав закономерно изменяется. Наряду с этим изменяется и соотношение между фтором и некоторыми компонентами химического состава подземных вод. Поэтому по характеру изменения этих соотношений можно с той или иной степенью вероятности оценивать содержание фтора в подземных водах при отсутствии данных опробования на этот элемент.

Оценка вод по сульфатности, в особенности при относительно небольшом содержании сульфатного иона до 50—60 мг/л имеет сугубо ориентировочный характер. Концентрация фтора в указанных водах при одном и том же содержании сульфатного иона изменяется от 0,2—0,3 до 3—4 мг/л. Однако на сравнительно ограниченных по площади участках того или иного водоносного горизонта, как правило, воды повышенной сульфатности содержат больше

\* Содержание фтора в подземной воде на основе статистической обработки данных оценивается в 1 мг/л.

фтора. Пределы варьирования концентрации фтора в водах с более высоким содержанием сульфатного иона от 50—60 до 100—150 мг/л сокращаются до  $\pm 1,0$ —1,5 мг/л, а при еще больших величинах — до 0,5—1,0 мг/л.

Изменение сульфатности вод во многом определяется степенью загипсованности пород. Поэтому подземные воды, формирующиеся на участках развития загипсованных пород при высокой концентрации сульфатов, зачастую содержат сравнительно мало фтора. Так, воды верхнего карбона в интервале сульфатности от 170 до 400 мг/л на участках развития пермских гипсоносных отложений содержат фтора от 1,1 до 2,1 мг/л. При тех же значениях сульфатности воды среднего и нижнего карбона (Подмосковье) содержат фтора от 3 до 5,5 мг/л.

Для вод низкой сульфатности, до 50—60 мг/мл  $SO_4^{2-}$ , вполне удовлетворительные результаты можно получить, оценивая содержание фтора в подземных водах по величине отношения магния к кальцию (см. рис. 13 и 14). Для указанных вод при одних и тех же значениях отношения магния к кальцию пределы варьирования содержания фтора обычно не превышают  $\pm 1,0$  мг/л.

Необходимо отметить, что при оценке содержания фтора в подземных водах можно использовать самые разнообразные гидрохимические показатели, отражающие условия формирования вод. При этом наиболее точные результаты могут быть получены, когда выбранный показатель изменяется главным образом под влиянием гидрогеологических условий, а также в случае применения его в пределах сравнительно небольших по площади территорий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе обобщения обширного фактического материала выявлены в пределах Московского артезианского бассейна следующие общие закономерности распространения и геохимические особенности поведения фтора в водах каменноугольных отложений, а также установлены некоторые особенности гидрохимической зональности этих вод.

1. В направлении общего погружения водоносных пород на восток и северо-восток происходит последовательная смена, выделенных по содержанию фтора зон, от первой до четвертой. При этом также последовательно меняется гидрохимический тип вод; от гидрокарбонатного кальциевого до сульфатного магниево-кальциевого или кальциевого.

Положение зон отражает условия залегания водоносных пород Московского артезианского бассейна. На западе и юге бассейна направление зон совпадает с простираем пород, на востоке онигибают Окско-Цинцинский вал.

2. Подземные воды с содержанием фтора от 0,5—1,5 мг/л (первая и вторая зоны) гидрокарбонатного кальциевого и магниево-кальциевого типов распространены на площади периферических областей водоносных горизонтов карбона, где они залегают преимущественно под мезо-кайнозойскими отложениями.

Подземные воды с содержанием фтора более 1,5 мг/л (третья и четвертая зоны) различных гидрохимических типов (от гидрокарбонатного кальциево-магневого до сульфатного кальциевого) распространены главным образом в области залегания водоносных пород под более молодыми отложениями карбона. Наиболее богаты фтором (4—6 мг/л) воды среднего карбона гидрокарбонатного кальциево-магневого типа, содержащие 25—35 мг/л кальция.

3. В разрезе осадочной толщи при переходе от верхних к нижним водоносным горизонтам карбона четкая последовательность смены зон наблюдается не всегда. Нередко под водами первой зоны (до 0,5 мг/л фтора) залегают воды четвертой зоны (более 3,0 мг/л фтора); водоносный горизонт будет иметь характерный

для него химический состав воды только при наличии в кровле и подошве его выдержанных слоев слабопроницаемых пород.

4. Экспериментами установлено, что скорость накопления фтора в растворе при прочих равных условиях зависит от содержания фтора в породе, ее растворимости и концентрации кальция в жидкой фазе. В соответствии с величинами среднего содержания фтора в известняках и доломитах верхнего (0,058%), среднего (0,083%) и нижнего (0,040%) карбона скорость накопления этого элемента будет наибольшей в подземных водах среднего карбона.

5. Предельное содержание фтора в пресных водах верхнего, среднего и нижнего карбона равно 3; 6 и 5 мг/л соответственно. Различие этих величин в основном обусловлено содержанием фтора в породах и концентрацией кальция в подземных водах, которая зависит от загипсованности пород и их растворимости; в насыщенных фтором подземных водах различных гидрохимических типов содержание фтора изменяется в соответствии с уравнением произведения растворимости фтористого кальция.

6. При отсутствии данных опробования на фтор на основе изученных закономерностей можно делать оценку содержания фтора в водах карбона в различных пунктах Московского артезианского бассейна.

7. Результаты исследования позволят целенаправленно планировать размещение в пределах Московского артезианского бассейна скважин для водоснабжения населения с учетом получения воды, имеющей оптимальное содержание фтора.

## ЛИТЕРАТУРА

- Апельцин И. Е., Золотова Е. Ф. Фильтрационный метод очистки питьевой воды от фтора. Научные сообщения. Ин-т «Водгео», М., 1930.
- Ассовский Г. Н. Подземные воды в палеозойских отложениях северной части Шилово-Владимирского прогиба. «Советская геология», 1959, № 5.
- Бакиров А. А. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности палеозойских отложений Среднерусской платформы. Гостоптехиздат, 1948.
- Бектуров А. Б., Мун А. И., Базилевич З. А. Некоторые вопросы распределения фтора в природных водах Казахстана. Вестн. АН Каз. ССР, № 10, 1962.
- Белицкий А. С., Николаева Т. А. Закономерности распределения фтора в водах каменноугольных отложений Подмосковной палеозойской котловины. «Советская геология», 1955, 44.
- Белицкий А. С. Формирование вод каменноугольных отложений центральной части Московского артезианского бассейна. «Охрана и использование подземных вод». Научн. тр. Академии комму. хоз. им. К. Д. Памфилова, вып. 27. М.-Л., 1964.
- Бочевер Ф. М. и Ковалева И. В. О скорости водообмена в открытых артезианских бассейнах (на примере Московского артезианского бассейна). Докл. АН СССР, т. 168, № 3, 1966.
- Бочевер Ф. М., Ковалева И. В. Об условии питания и режима подземных вод Московского артезианского бассейна. «Советская геология», 1956, № 9.
- Бочкарев П. Ф., Бахтерева Н. В. Содержание фтора в природных водах Восточной Сибири. Изв. физ.-хим. научно-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, т. 6, вып. 1, 1964.
- Валяшко М. Г. Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод. Тр. ЛГГП, т. XVI, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 127—140.
- Власов Н. А. и др. О гидростойкости карбонатных пород Приангарья. Изв. физ.-хим. научно-иссл. ин-та при Иркутском ун-те, т. 6, вып. 1, 1964.
- Виноградов А. П. и др. Содержание фтора в воде рек Советского Союза. Докл. АН СССР, т. 14, № 6, 1937.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», 1956, № 1.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., изд-во «Наука», 1967.
- Ворошилов Ю. И. К оценке загрязнения подземных вод. «Гигиена и санитария», 1965, № 2.
- Ворошилов Ю. И. Геохимические особенности поведения фтора в подземных водах Московской области. «Геохимия», 1966, № 3.
- Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение. М., Медгиз, 1957.
- Гаврюхина А. А. Формирование подземных вод под влиянием искусственной разгрузки. М., изд-во «Наука», 1964.

- Гатальский М. А. Подземные воды и газы северной половины Русской платформы. Тр. ВНИГРИ, спец. сер., вып. 9. Гостоптехиздат, 1954.
- Гельфер Е. А. Гидрохимические факторы, определяющие различное содержание фтора в природных водах. Гидрохимические материалы, т. 40. М., 1965.
- Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. М., изд-во «Химия», 1936.
- Герасимовский В. И. Геохимические особенности апатитовых нефелиновых спенитов. В кн.: «Химия земной коры», т. 1. Тр. Геохимической конф., посвящен. столетию со дня рождения В. И. Вернадского. М., изд-во «Наука», 1963.
- Гидрогеология СССР. Московская и смежные области, т. I. М., изд-во «Недра», 1966.
- Грайзер М. И. Структурные особенности девонских и каменноугольных отложений южного крыла Подмосковной котловины. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1956.
- Грекалова Т. В. Фтор в питьевых водах Азербайджана. Сб.: «Применение микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. Тр. Всесоюз. совещ. по микроэл. Рига, 1959.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. О миграции галогенов в осадочных породах. В кн.: «Химия земной коры», т. 2. Тр. Геохимической конф., посвящен. столетию со дня рождения В. И. Вернадского. М., изд-во «Наука», 1964.
- Данилова В. В. К содержанию фтора в породах. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, т. 9, 1949.
- Жуков В. А., Толстой М. П., Троянский С. В. Артезианские воды каменноугольных отложений Подмосковной палеозойской котловины. ГОНТИ, 1939.
- Жуков В. А. Тектоника и структура Московской палеозойской котловины. Бюлл. МОИП, т. 20, вып. 5—6, 1945.
- Завьялов И. Н. Фтор в почвенных водах Хибин. Докл. АН СССР, т. 26, № 3, 1940.
- Зайцев Н. С. Флюоритовые красочетные песчаники подмосковского карбона. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2—3, 1936.
- Залманзон Е. С. Образование осадка в оз. Балхаш. Бюлл. МОИП, т. 26, вып. 4, 1954.
- Игнатович Н. К. Зональность, формирование и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктур. Сб.: «Вопр. гидрогеол. и ниж. геол.», № 13, 1950.
- Иткина Е. С. К геохимии фтора в осадочных породах. В сб.: «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Казаков А. В., Соколова Е. И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система). Тр. АН СССР, вып. 114 (№ 40), 1950.
- Кейт М. Л., Дигенс Э. Т. Геохимические индикаторы в морских и пресноводных осадках. Сб.: «Геохимические исследования», М., Изд-во иностр. лит. 1931.
- Книжников В. А. О взаимосвязи между содержанием фтора в воде, флюорозом и кариезом. «Гигиена и санитария», 1955, № 10.
- Крайнов С. Р. О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород. «Геохимия», 1965, № 11.
- Крайнов С. Р. Об уникальном содержании фтора в подземных водах Повозерского массива и влиянии фтора на миграцию кремнезема. Докл. АН СССР, т. 174, № 2, 1967.
- Крекогорский Л. Н., Богусевич Л. Н. Фтор в природных водах Казахстана. Гидрохимические материалы, т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Крекогорский Л. Н. Фтор в поверхностных водах Казахстана. Гидрохимические материалы, т. 30. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Кротов Б. М. О месторождении флюорита на берегу реки Северной Двины и его геогенезе. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 57, вып. 2, 1928.

- Микей Н. И. Содержание фтора в атмосферных осадках и поверхностных водах различного происхождения. Тр. Гос. гидролог. ин-та, вып. 102, ГИМИЗ. Л., 1963.
- Миропольский Л. М. О флюорите и флюоритосодержащих породах в пермских и верхнекаменноугольных отложениях Татарии и Чувашии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1941.
- Михеева Л. М., Новосёлова А. В., Биктимиров Р. Определение растворимости фтористого кальция и фторбериллата кальция в воде и растворах соляной кислоты методом меченых атомов. «Журн. неорганической химии», т. 1, вып. 3, 1956.
- Мошкина И. А., Никольская Ю. П. Микроэлементы в подземных водах олигоценовых отложений Иртышского артезианского бассейна. «Геология и геофизика», 1964, № 6.
- Мун А. И., Мазурова А. А., Морозов Н. П. Распространение микроэлементов в термальных и холодных источниках Казахстана. Тр. Института химич. наук АН Каз. ССР, 1964.
- Мун А. И., Базилевич З. А., Будеева К. П. О геохимическом поведении фтора в довных отложениях континентальных водоемов. «Геохимия», 1966, № 7.
- Муратов М. В., Микунов М. Ф., Чернова Е. С. Основные этапы тектонического развития Русской платформы. Изв. высш. учебных завед., сер. геол. и разведка, № 11, 1962.
- Мятев А. Н. Нанорный комплекс подземных вод и колодцы. Изв. АН СССР, № 9, 1947.
- Николаева Т. А. Очаг эндемического флюороза. «Гигиена и санитария», 1949, № 7.
- Пустовалов Л. В. Ротовкит Верхнего Поволжья. М.-Л., Изд. АН СССР, 1937.
- Ракицкий В. И. Фтор в поверхностных и подземных водах Смоленской области. Гидрохимические материалы, т. 36, М., 1964.
- Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Родионов Н. В. Некоторые данные о скорости развития карста в карбонатных породах. Тр. ЛГПИ АН СССР, т. 6, 1949.
- Ронов А. Б. Химический состав и условия формирования карбонатных толщ Русской платформы (по данным литолого-геохимических карт). Тр. ГИН АН СССР, вып. 4, М., 1953.
- Солецкий Ю. Б., Николаева К. Н. Фтор в природных водах района Хибинских месторождений. Тр. Гос. НИИ Горнохимического сырья (ГИГХС), вып. 10. М., Изд-во «Недра», 1965.
- Сергеев А. С. О нахождении ратовкита под Москвой. Изв. АН СССР, сер. IV, № 3, 1912.
- Смышляев С. И., Эделева Н. П. Определение растворимости минералов. Определение произведения растворимости флюорита. Изв. высш. учебн. завед., хим. и технология, т. 5, № 6, 1962.
- Соколов Д. С. Основные условия развития карста. М. Госгеолтехиздат, 1962.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Тананаев И., Чрелашвили С. О растворимости фторидов щелочных металлов в кислотах. «Журн. общ. химии», т. 6, вып. 4, 1936.
- Толстой М. П. Подземные воды Московского артезианского бассейна. Мат-лы по геол. и полезн. ископ. центральных районов. Тр. ГУЦР, вып. 5. М. Госгеолтехиздат, 1962.
- Ферсман А. Е. Избранные труды, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Хецов И. Р., Михайловская Л. А. Артезианские воды Московской губернии. Моск. санит. ин-т, вып. 2. Изд-во Мосздраотдела, 1927.
- Хименков В. Г. Подземные воды г. Твери. «Санитарная хроника», 1928, № 1.
- Черкинский С. Н., Заславская Р. М. Фтор в подземных водах



РСФСР как фактор заболевания населения флюорозом и кариесом. «Гигиена и санитария», 1953, № 5.

Черкинский С. Н. и др. Содержание фтора в источниках водоснабжения РСФСР. Гидрохимические материалы, т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Чирков С. К. Титрометрический метод определения фтора в природных водах. «Журн. аналит. химии», т. 12, вып. 6, 1957.

Шишкина С. В. Фтор в иловых водах и осадках океана. «Геохимия», 1966, № 2.

Щербань И. П. К вопросу об условиях образования флюорита в ассоциации с кремнеземом. Докл. АН СССР, т. 178, № 1, 1968.

Яншина М. С. О связи химического состава подземных вод с засоленностью горных пород. Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 34, вып. 5, 1959.

Bjerrum J., Schwazzenbach G., Sillen J. G. Stability constants of Metall-ion complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances. Part 2, N 7, London, 1958.

Dickman S. R., Bray R. H. Replacement of absorbed phosphate from kaolinite by fluorite. Soil Sci., N52, 1941.

Huang W. H., Johns W. D. The chlorine and fluorine contents of geochemical standards. Geochim. et cosmochim. Acta, vol. 31, 1967.

Knizhnikov V. A., Marei A. N. Strontium metabolism in Man. Strontium Metabolism. London and New York, 1967.

Kohlrausch F. Uber gesatigte wässrige Lösung schwerlöslicher salze. Z. Phys. Chem., N64, 1909.

Korting S. Beitrag zur Geochemie des Fluor. Geochim. et Cosmochim. Acta vol. 1, 1951.

Pasquali I. Z., Bisque R. Replacement of calcite by fluorite in dilute aqueous solutions of low temperature and pressure: discussion of mechanism. Geol. Soc. America Spes. Paper, N. 73, 1963.

Sheferd E. S. Note on the fluorine content of rocks and oceanbottom samples. Amer. Jour. of Sci. vol. 233, N. 2, 1941.

Treadwell W. D., Köhl A. Ein Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluorions. Helv. Chem. Acta, N. 9, 1926.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Родина Н. Н. Содержание фтора в природных водах РСФСР. В сб. «Гидрохимические материалы», т. 21. М., Изд-во АН СССР, 1953.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	3
1. Обзор исследований по изучению содержания фтора в горных породах и природных водах . . . . .	5
Горные породы . . . . .	5
Природные воды . . . . .	7
2. Краткий физико-географический и геолого-гидрогеологический очерк* . . . . .	9
Физико-географические условия . . . . .	9
Геологическое строение . . . . .	10
Гидрогеологические условия . . . . .	14
Основные водоносные горизонты карбона . . . . .	15
Условия питания, движения и дренирования вод карбона . . . . .	18
Некоторые закономерности формирования химического состава и гидрохимической зональности вод карбона . . . . .	20
3. Распространение фтора в водах карбона . . . . .	26
Верхний карбон . . . . .	27
Средний карбон . . . . .	35
Нижний карбон . . . . .	43
Особенности зональности распределения фтора в водах карбона . . . . .	51
4. Геохимические особенности поведения фтора в подземных водах . . . . .	59
Растворимость фтористого кальция в чистой воде и растворах некоторых солей . . . . .	60
Распределение фтора в каменноугольных отложениях . . . . .	70
Выщелачиваемость фтора из водовмещающих пород . . . . .	71
Соотношение между фтором и кальцием в подземных водах . . . . .	75
Влияние гидрогеохимических условий на накопление фтора в подземных водах . . . . .	84
Заключение . . . . .	89
Литература . . . . .	91

*Ворошилов Юрий Иванович*

**Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна**

Редактор издательства *Федорова Л. Н.* Техн. редактор *Полякова Т. И.*  
Корректор *Крымова В. П.*

---

Сдано в набор 31/V 1971 г. Подписано в печать 23/XI 1971 г. Т-19329. Формат 60×90<sup>1</sup>/16.  
Печ. л. 6. Уч.-изд. л. 6,12. Бумага № 1. Индекс 1—4—1. Тираж 800 экз. Цена 61 коп.  
Заказ 1143/3824-2.

---

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.  
Саратов. Объединение «Полиграфист», Проспект Кирова, 27.