

Някои особености на макрохимичния фон на подземните води от зоната на безнапорния водообмен в страната

Т. М. Кехайов

Научноизследователски институт по полезни изкопавми, 1505 София

Т. М. Кехайов — Some Features of the Macrochemical Background of Underground Waters from the Zone of Free Level Aquifers in the Country. The studies are based on statistical processing of 4 800 water samples collected from mapping grid which covers the whole territory of the country. The statistical samples are divided on the grounds of lithologic and facies features of the filtration medium.

The results show that the relations between the principal components ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) of the average chemical composition of underground waters in Bulgaria are as follows: for the kations $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ and for the anions — $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

The sequence of the individual ions in these associations shows some variations depending on the petrochemical features of the rock massifs and the dominating hydrogeochemical processes. Thus, for the waters in the acid magmatic and metamorphic rocks the most common relation is $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ and $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ and in the basic and ultrabasic massifs this relation is $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$ and $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. The influence of the composition of the medium is best expressed in waters with mineralization up to 400-500 mg/dm³.

The content of individual components increases with the increase of total mineralization. For waters, related to different rock medium, and for the individual components, the gradient of this increase is different. Different is also the degree of correlation links between the contents and the value of mineralization. Regression equations which characterize these links are presented in tables.

Широкото прилагане в геологопроучвателната практика през последните години на хидрогеохимичния метод за търсене на полезни изкопавми налага познаване на основните закономерности, на които се подчиняват характеристиките на регионалния макрохимичен фон на страната. На този проблем е посветена предлаганата работа.

Исходна информация и методика на обработките

В изследването са използвани основно около 4800 водни проби. Основният дял от тях произхожда от хидрогеохимичните картировки, извършвани от деленията на Комитета по геология. Пробите включват анализи на води главно от извори, кладенци и малки потоци.

При подбора на химическите анализи е съблюдувано те да бъдат сравнително равномерно разпределени върху територията на страната и да удовлетворяват изискването за пропорционалност между техния брой и площта на разпространение на различните скални типове филтрационна среда.

Всички изводи в работата се базират на изследвания върху групи от проби, обособени на литолого-фациална основа на филтрационната среда. В единадесет основни групи са обединени проби — проби от води, разпространени в кисели магмени и метаморфни скали; средно базични магмени и метаморфни скали; базични и ултрабазични скали; вулканогенно-седиментни скали; кварцити, пясъчници, шисти; смесени (предимно флишки) скални комплекси; варовици, доломити и мрамори; мергели, аргилити, алевролити; глинести пясъци и глини; льосови и льосовидни седименти; алувиални отложения.

Отчитайки стохастичния характер на хидрохимичното опробване, в разработката са използвани методите на математическата статистика. Статистическите обработки са извършени при предположението, че в обхвата на извадките е валидно нормално или близко до него разпределение на изследваните признаци. Основание за това дава преди всичко големият брой проби — не по-малко от 100 във всяка от извадките, при което меродавен се явява законът за големите числа (Ш а р а п о в, 1971; Г а в р и ш и н, 1974; К а ж д а н, 1974; Б о я р с к и, 1977).

Всички изчисления на базата на предварително подготвени и систематизиран материал съобразно нуждите на изследването са извършени на ЕИМ — ICL4-50 в Института по строителна кибернетика.

Скална среда и качествени особености на състава на подземните води

Участието на основните компоненти в средния химически състав на подземните води в страната се представя в следната последователност: за катионите $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ и за анионите $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ (табл. 1).

Катионите съставляват средно от 21 до 25% от общата минерализация, а анионите — от 62 до 75%. Ниските стойности съответствуват на водите, свързани с магмените и метаморфните скали. Наблюдава се подчертано закономерно увеличаване на относителния дял на катионите от базичните към киселите и от карбонатните към по-глинестите скали. В същата последователност се редуцира дялът на анионите.

Корелативно с петрохимичните особености на скалните масиви и доминиращите хидрогеохимични процеси последователността в съдържанието на отделните йони в посочените по-горе асоциативни редове претърпява известни промени. Особено това се отнася за катионния ред. Най-изразително е влиянието на веществения състав на средата при водите, формиращи минерализацията си в условията на интензивно химическо изветряне (П о с о х о в, 1969). За България това са най-вече водите с минерализация до към $400\text{--}500 \text{ mg/dm}^3$ (К е х а й о в, 1968). При водите, привързани към магмените и метаморфните скали, намиращи се в най-благоприятните в това отношение условия, всяко различие във веществения състав на средата дава отражение в количественото и качествено разпределение на съставляващите. Съпоставяйки съставите на тези води, привързани към трите основни скални разновидности, ясно личи закономерното редуциране на съдържанията на $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и H_2SiO_3 от киселите към по-базичните филтрационни среди, компенсирани от увеличаващите се количества на Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^-

така, че последователно от $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ при киселите и $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ при средно базичните се стига до $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$ при базичните. Налице са обаче известни отклонения от тези съотношения на катионите, обусловени от различията в минералния състав на скалите, включени в отделните съвкупности. Най-голямо значение в това отношение има по-специално типът на плагиоклаза и фелдшпата (отчасти и амфибола).

От водите, привързани към киселите магмени и метаморфни скали, с нормално съотношение на типоморфните катиони — $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, се отличава по-голямата част от тях. Това особено важи за водите, разпространени в палеозойските гранодиорит-гранити, порфиroidните и левкократните биотитови и двуслюдени гранити на Средногорския и Рило-Родопския батолит и Осоговския и Сакарския плутон. Същия състав имат и водите в гранитите на Мездрейския и Клисурския плутон, както и тези в някои гнайси и шисти на докамбийския ултраметаморфен комплекс. Известни отклонения показва съставът на водите в кварцмонзонитите на Планския плутон, гранодиоритите на Гуцалския плутон, гранитите на Елшишко-Бошулския плутон, биотитовите и мусковитовите гнайси на долната пъстра свита на протерозойския комплекс и др. В състава на тези води съдържанието на Ca^{2+} се изравнява с това на $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ или малко го изпреварва, в резултат на което най-разпространеният катионен състав на водите се явява $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Подземните води в средните по състав скали в 88% от площта на тяхното разпространение се характеризират със следния катионен ред: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Съществуващите различия между съставите на водите, привързани към различните скални разновидности от тази група, се изразяват само в по-силно или по-слабо диференциране на относителните количества на Ca^{2+} и $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Най-големи различия се наблюдават при водите в диоритите (например в тези от Ржанския плутон), диоритовите порфирити, сиенодиоритите и др. В тези случаи съдържанието на Ca^{2+} е двукратно по-високо от това на $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Значително по-малка е разликата при левкосиенитите, монзонитите (Витошки плутон), трахитите, трахиандезитите (Маджаровско понижение, Бургаски синклинорий), андезитите (Североизточно Родопско понижение) и др.

В средния състав на водите в базичните и ултрабазичните скали, както и при водите от предходната група доминиращо значение, макар и редуцирано, продължава да заема Ca^{2+} . На второ място застава Mg^{2+} и на последно $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Повишеното значение на Mg^{2+} очевидно е свързано с повишената роля на магнезиалните силикати от групата на амфибола, пироксена и оливина във филтрационната среда.

С най-високо съдържание на Mg^{2+} се характеризират водите, свързани със серпентинитите, дунитите и пироксенитите в Средна гора, Родопите, Беласица и Пирин. Във всички изследвани случаи Mg^{2+} заема първо място в катионния им състав — $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$.

В габровите и габродиоритовите скали преобладават водите, в чийто състав Mg^{2+} заема второ място, като при водите, свързани с първите скали, количеството му е близко до това на Ca^{2+} , а при вторите апроксимира към това на $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Във водите на калиевоалкалните магматити в Свогенската и Шипченската антиклинала съдържанието на Mg^{2+} е ниско и най-често съставът им се представя в следната последователност: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Водите в най-разпространените базични метаморфни скали — амфиболитите, обикновено се характеризират със състав, типичен за цялата гру-

Таблица 1

Характеристики на гидрохимичния фон на страната

Филтрационна среда	Съдържания* на отделните компоненти						
	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₃
Алувиални отложения	53,1	86,2	30,7	46,2	62,9	371,7	24,4
	7,6	12,4	4,4	6,6	9,0	53,4	3,5
Глинести пясъци, глинни	94,5	137,3	60,0	116,5	189,5	470,3	35,0
	8,2	11,9	5,2	10,1	16,4	40,6	3,0
Мергели, аргилити, алевролити	38,5	101,5	27,7	35,7	64,0	390,0	21,3
	5,5	14,6	4,0	5,1	9,1	56,8	3,0
Варовици, доломити, мрамори	14,9	85,8	22,3	15,0	20,7	354,7	22,3
	2,7	15,9	4,1	2,8	3,8	65,7	4,1
Кварцити, пясъчници, шисти	12,8	58,7	12,4	13,8	20,6	225,0	20,2
	3,5	16,0	3,4	3,8	5,6	61,3	5,5
Смесени скални комплекси	24,1	83,4	21,1	42,8	42,8	333,4	20,5
	4,3	15,0	3,9	3,8	7,7	60,0	3,7
Вулканогенно-седиментни скали	37,9	85,8	38,6	62,5	32,6	372,4	38,6
	5,4	12,3	5,5	8,9	4,7	53,3	5,5
Кисели магмени и метам. скали	21,2	14,7	4,6	11,1	16,0	81,0	26,6
	12,0	8,3	2,6	6,3	9,0	45,8	15,5
Средни магмени и метам. скали	17,8	38,7	10,3	19,2	17,4	154,8	29,8
	6,0	13,1	4,0	6,5	5,9	52,4	10,1
Базични и ултрабазични скали	12,0	31,6	17,1	18,1	20,7	157,4	29,9
	4,1	10,8	5,8	6,2	7,1	53,9	10,2
Лъос и лъосовидни отложения	39,1	70,1	56,3	16,7	29,3	512,9	25,1
	5,1	9,2	7,4	2,2	3,8	67,3	3,3

* В числителя в mg/dm³, а в знаменателя в ‰ от общата минерализация на водите.

па — Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺+K⁺. Не са редки случаите обаче, когато Mg²⁺ > Ca²⁺ > Na⁺+K⁺.

Различията в минералния състав на магмените и метаморфните скали нямат видимо качествено отражение върху средния анионен състав на подземните води, асоциирани с тях. За водите към всички скални разновидности съотношението между основните аниони остава почти винаги едно и също — HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻.

За химическия състав на водите, привързани към седиментните формации в страната, са характерни някои особености, тясно свързани с техния литоложки състав. На първо място, това са закономерните изменения на относителните количества на отделните ingredienti в зависимост от варовитите и глинестите компоненти във филтрационната среда (с изключение на тези, разпространени във вулканогенно-седиментните и лъосовите формации).

По отношение на катионния състав на водите се наблюдава постепенно редуциране на относителното количество на Ca²⁺ при едновременно увеличаване това на Na⁺+K⁺ и отчасти на Mg²⁺ от варовитите към по-глинестите формации в страната (табл. 1). Независимо от това Ca²⁺ остава доминиращ

в средния състав на подземните води в седиментните масиви. Втори по значимост се явяват Mg^{2+} за водите в карбонатните, вулканогенно-седиментните и льосовите формации и $Na^+ + K^+$ за водите в останалите изследвани скални съвкупности. В известни случаи Mg^{2+} и $Na^+ + K^+$ превалират дела на Ca^{2+} и заемат първо място в катионния ред на състава. Доминиращ Mg^{2+} обикновено се явява във водите на доломитите и доломитизираните варовици на средния триас и доломитните мрамори на протерозоя. В резултат на изпарителни процеси и обменни реакции Mg^{2+} доминира в състава на подземните води и в някои локални находища с глинести и мергелни отложения в Плевенско, Търговищко, Пловдивско, Старозагорско, Ямболско, Хасковско и др. В тези случаи общата минерализация на водите обикновено е над 1600 mg/dm^3 . На една значителна площ на запад от долината на р. Осъм и в района на Тутракан и Силистра Mg^{2+} доминира в катионния състав на водите, свързани с льосовите отложения.

В състава като първостепенни катиони $Na^+ + K^+$ най-често се явяват в два случая — във водите, привързани към алувиални отложения, изградени от чист кластичен материал от кисели скали, и във водите, инфлуирани от процесите на засоляване.

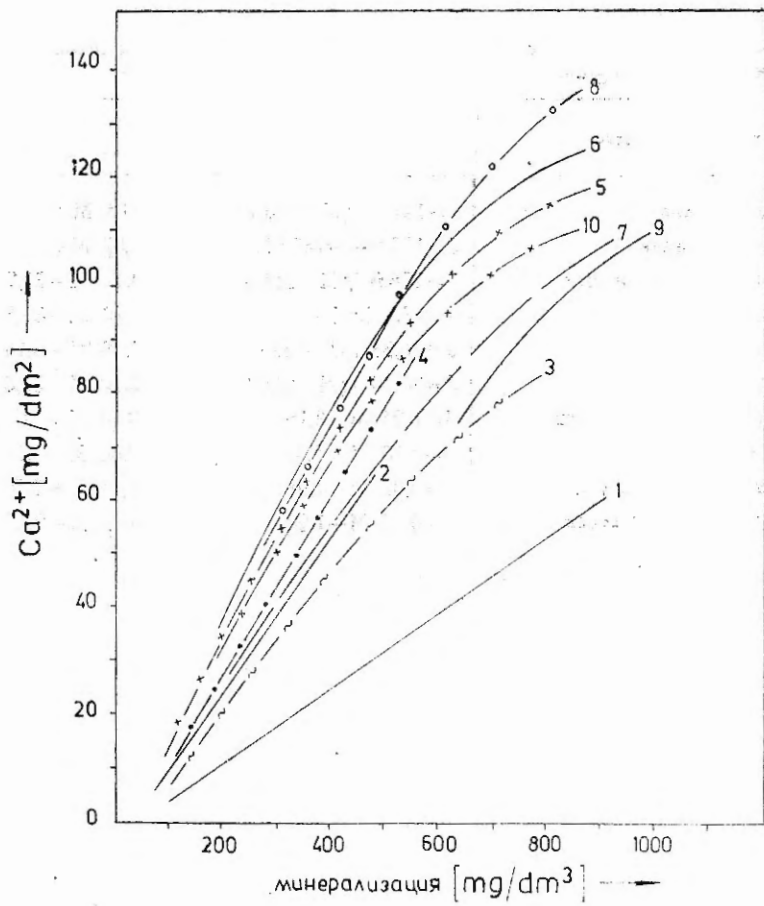
В анионния състав последователността на отделните ingredienti е аналогична с регионалната за страната — $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Изключение от това прави съставът на водите във вулканогенно-седиментните масиви и по-точно в тези на горната креда и палеогена в Бургаския синклинорий и Хасковското понижение, където $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, а в някои случаи и $Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$. Това вероятно се дължи както на излужване на сингенетичния им солеви комплекс, така и на аерозолната им пулверизация на хлор-натриеви ядра в крайбрежната ивица.

Относителните количества на отделните аниони в състава на водите определено се влияят от литоложкия тип на филтрационната среда и характерните за нея процеси на формиране. Така например от глинестите към по-варовитите формации нараства дялът на HCO_3^- и се увеличава този на SO_4^{2-} и Cl^- .

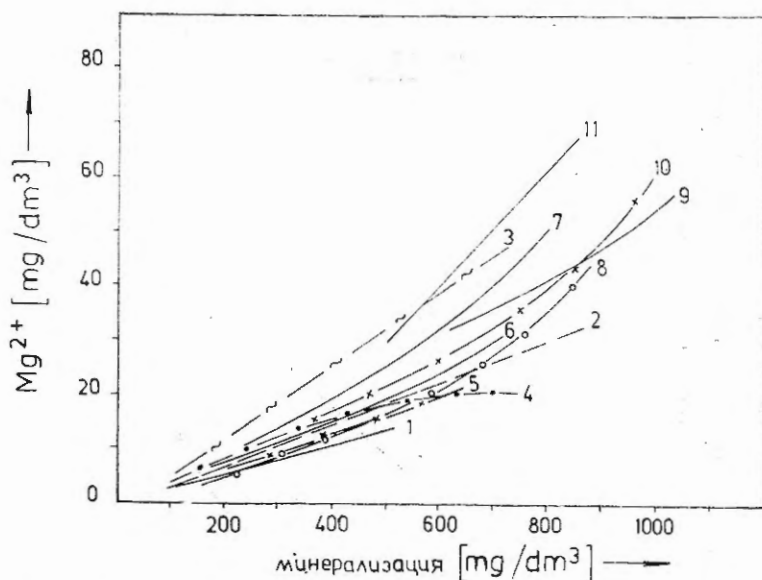
Връзка между състава на водите и величината на минерализацията

Количествените съдържания на отделните компоненти в състава на водите както в магмените и метаморфните скали, така и в седиментните закономерно се увеличават с нарастването на общата минерализация. За различните скални среди и различните компоненти градиентите на това нарастване не са еднакви. Различна е и силата на връзката между съдържанията и величината на минерализацията. В най-тясна корелационна връзка с минерализацията се намират количествата на HCO_3^- и Ca^{2+} , а в най-слаба — тези на NO_3^- и H_2SiO_3 (табл. 2). Освен това при всички компоненти се наблюдава последователно отслабване на връзката с повишаване стойностите на минерализацията в интервала откъм 400 до $800-900 \text{ mg/dm}^3$, след което тя отново се засилва. Това се дължи на големия размах на вариация на стойностите на отделните компоненти в споменатия минерализационен обхват, провокиран от равностойното или почти равностойното действие на различните генетични процеси.

Увеличението на количествените съдържания на всички компоненти с нарастването на минерализацията докъм 600 mg/dm^3 става с постоянни градиенти (фиг. от 1 до 6). При по-високите минерализации градиентите на



Фиг. 2. Зависимост между съдържанието на Ca^{2+} и общата минерализация на водите, привързани към различни скални среди. Номерацията на скалните среди е, както на фиг. 1.

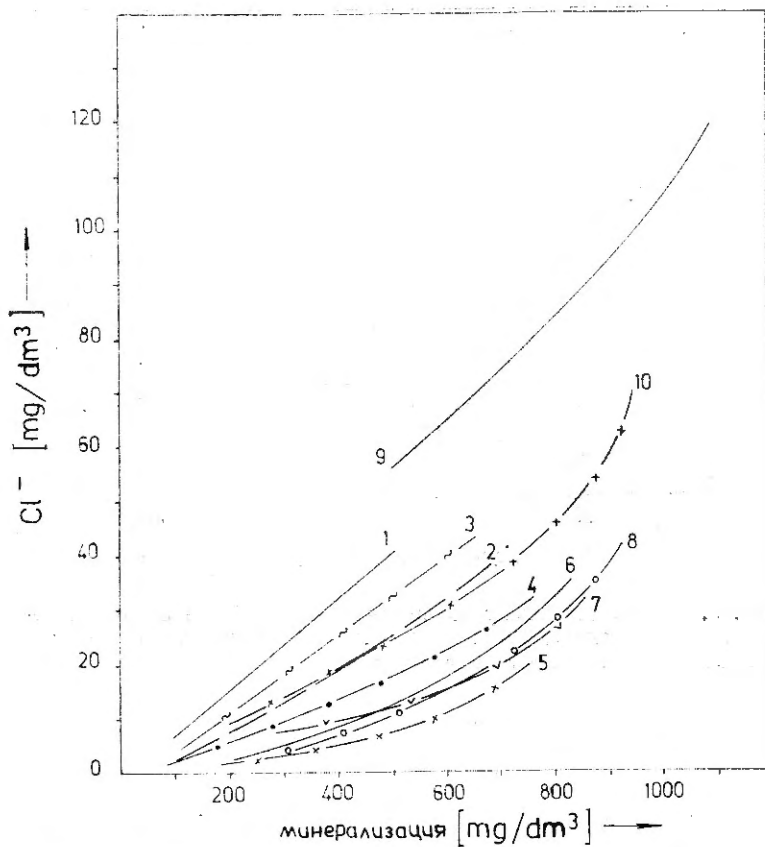


Фиг. 3. Зависимост между съдържанието на Mg^{2+} и общата минерализация на водите, привързани към различни скални среди
Номерацията на скалните среди е, както на фиг. 1

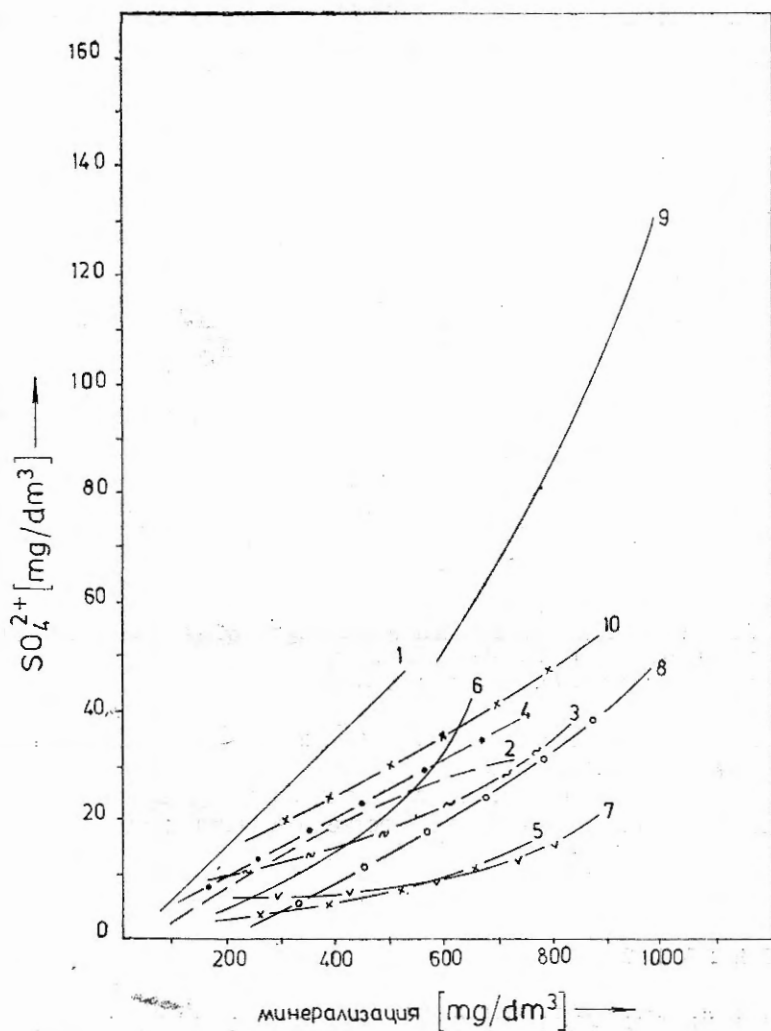
Таблица 5

Уравнения на регресия между съдържанията на SO_4^{2-} и HCO_3^- и общата минерализация на водите

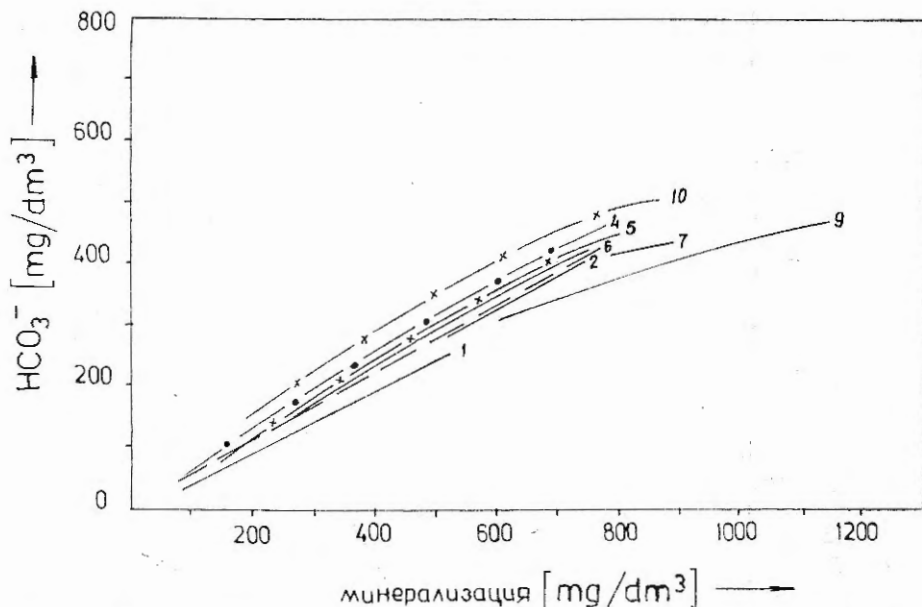
Филтрационна среда	$J_{(SO_4)} = f(M)$	$J_{(HCO_3)} = f(M)$
Алувиални отложения	$J=0,11 M-16,2$	$J=0,43 M+72,0$
Глинести пясъци, глини	$J=357,0-160546 : M$	$J=0,17 M+275,0$
Мергели, аргилити, алевролити	$J=58,8 \lg M-137,0$	$J=0,29 M+190,0$
Варовици, доломити, мрамори	—	$J=0,58 M+40,0$
Кварцити, пясъчници, шисти	$J=0,076 M-7,12$	$J=0,60 M+4,60$
Смесени скални комплекси	$J=60,1 \lg M-141,0$	$J=0,45 M+83,0$
Вулканогенно-седиментни скали	—	$J=0,42 M+85,0$
Кисели магмени и метам. скали	$J=0,08 M-0,17$	$J=0,50 M-8,0$
Средни магмени и метам. скали	$J=0,035 M+7,15$	$J=0,54 M-4,0$
Базични и ултрабазични скали	—	$J=0,62 M-19,9$
Лъос и лъосовидни отложения	—	$J=0,63 M+49,0$



Фиг. 4. Зависимост между съдържанието на Cl^- и общата минерализация на водите, привързани към различни скални среди. Номерацията на скалните среди е, както на фиг. 1.



Фиг. 5. Зависимост между съдържанието на SO_4^{2-} и общата минерализация на водите, привързани към различни скални среди. Номерацията на средите е, както на фиг. 1



Фиг. 6. Зависимост между съдържанието на HCO_3^- и общата минерализация на водите, привързани към различни скални среди
Номерацията на скалните среди е, както на фиг. 1

ние като пример могат да се посочат водите в магмените и метаморфните скали и глинестите отложения.

Уравненията на регресия, които характеризират връзката между величината на минерализацията и количествените съдържания на различните компоненти, са посочени в табл. 3, 4 и 5.

Л и т е р а т у р а

- Б о я р с к и й, А. 1977. *Обща теория на статистиката*. М., МГУ. 326 с.
- Г а в р и ш и н, И. 1974. *Хидрохимически изследвания с приложение на математическа статистика и ЕВМ*. М., Недра. 144 с.
- К а ж д а н, Б. 1974. *Методически основи на разведката на полезните изкопаеми*. М., Недра. 270 с.
- К е х а й о в, Т. 1968. Твърдост на грунтовите води в България. — В: *Юбилеен геоложки сборник*. С., БАН. 447—456 с.
- П о с о х о в, Е. 1969. *Формиране на химическия състав на подземните води*. Л., Хидрометиздат. 331 с.
- Ш а р а п о в, И. 1971. *Приложение на математическа статистика в геологията*. М., Недра. 244 с.

(Постъпила на 1. XI. 1980 г.)