

*И.Л. Хархордин*

## О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ КОЛЛОИДНОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ

*I.L. Kharkhordin*

## ON MODERN COLLOID HYDROCHEMISTRY

*Коллоидная гидрогеохимия рассматривается как наука о поверхностных явлениях в подземной гидросфере. Дается обзор по следующим направлениям: методы изучения поверхностных явлений, математические модели сорбционных процессов, электрокинетические явления, осмос и ультрафильтрация, образование и миграция коллоидов в подземных водах.*

*Colloid hydrochemistry is considered as a science of surface phenomena in subsurface hydrosphere. A review in the following directions is presented: approaches to study of surface processes, mathematical models of sorption, electrokinetic affects, osmosis and hyperfiltration, forming and transport of colloidal particles in groundwater.*

### **Введение**

Коллоидная гидрогеохимия сформировалась как самостоятельное научное направление в 30-х годах прошлого века. В «Истории природных вод» В.И. Вернадского уже отмечено не только, что горные породы, почвы и илы можно рассматривать как коллоидные системы, но и сформулирован ряд задач, стоящих перед гидрогеохимией, в области их изучения. Более того, В.И. Вернадский [Вернадский, 1960] выделял пленочные или волосные воды, находящиеся в поле действия поверхностных сил, в отдельную водную оболочку: «Коллоидные системы охватывают области, где преобладают водные массы – осадки дна водных бассейнов, почву суши, – образуя ими обогащенную, облегающую всю планету, земную оболочку (с. 21)»; «Ясно, что так же, как сплошная масса горных пород, строящих литосферу, и проникающая в них – до мельчайших частей, как губчатая масса, – *волосная пленочная вода* должна образовывать своеобразную *водную оболочку* (с. 43)»; «... все твердое вещество верхней части нашей планеты проникнуто насквозь волосной водой (с. 109)».

Интересно, что дальнейшее развитие этого направления протекало как-то в стороне от основного русла отечественной гидрогеохимии и связано, в первую очередь, с работами не собственно гидрогеохимиков, а почвоведов (сорбционные процессы, устойчивость агрегатов, миграция пленочной влаги), химиков, геофизиков (электрокинетические явления, поверхностная проводимость) и инженеро-геологов (осмотические процессы, деформация грунтов).

Круг вопросов, где мы сталкиваемся с поверхностными явлениями, чрезвычайно разнообразен, и значительная часть из них неизбежно окажется за пределами настоящего обзора, а именно:

– изучение сорбционно-десорбционных и ионообменных процессов;

- прочностные свойства и прогноз деформации глинистых пород [Осипов, 1979];
- изучение мембранных свойств горных пород и связанных с ними явлений (электрокинетические явления – ток течения, электроосмос, сейсмоэлектрический эффект; ультрафильтрация; осмос и др.);
- транспортные свойства горных пород (поверхностная электрическая проводимость и поверхностная диффузия);
- поверхностные явления при движении влаги в зоне аэрации и при фильтрации органических жидкостей;
- миграция элементов в коллоидной форме в подземных водах;
- промерзание и оттаивание грунтов, прежде всего глинистых.

### ***Методы изучения поверхностных явлений***

В.И. Вернадский писал: «Однако уже давно известны опыты..., которые указывают, что, входя в капилляры, раствор меняет свой состав, нередко очень резко. Это явление должно играть огромную роль в природе как в составе почвенных вод, так и волосных вод горных пород. Его выяснение есть задача дня. <...> К сожалению, сейчас нет ни одного анализа волосных вод. Задача не решена даже методически ...» [Вернадский, 1960, с. 110].

Успехи современной коллоидной гидрогеохимии во многом связаны с развитием методической и приборной базы. В настоящее время арсенал методов изучения поверхностных явлений включает:

- физические методы изучения поверхностей (ЯМР, ИКС);
- титрование поверхностей;
- сорбционные эксперименты;
- электрокинетические методы (определение токов и потенциалов течения, потенциалов седиментации, электрофоретической подвижности);
- отжим поровых растворов;
- фильтрацию через мембранные фильтры;
- электронную и атомно-силовую микроскопию;
- рентгеноструктурный анализ;
- изучение стабильности коллоидов;
- электрофизические методы.

### ***Модели сорбционных процессов***

Одним из путей уменьшения поверхностной энергии в системе вода–порода является сорбция растворенных компонент на границе раздела фаз. Для многих элементов с низкими кларковыми концентрациями сорбированные формы могут составлять значительную часть от валовых содержаний. Интересно, что развитие методов математического моделирования физико-химических равновесий долгое время не затрагивало сорбционные процессы. Так, возможности для их моделирования не были изначально включены в такие известные отечественные и зарубежные компьютерные программы, как GIBBS [Шваров, 1999], SELECTOR [Карпов, 1981], EQ3/6 [Wolery, 1992], SOLMNEQ [Kharaka,

1973] и многие другие. Прорыв в этой области наметился лишь к началу 90-х годов и во многом связан с развитием моделей поверхностного комплексообразования, хотя в целый ряд программ были включены и ионообменные процессы [Parkhurst, 1995; Озябкин, 1995; Yeh, 1995a, 1995b].

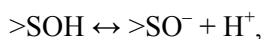
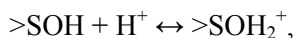
Сопоставление различных подходов к математическому моделированию сорбционных процессов приведено в недавнем обзоре [Koretsky, 2000]. Исторически первым распространился подход, основанный на аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции простыми аналитическими зависимостями. Он восходит к работам Фрейндлиха, Ленгмюра, Гиббса и др., появившихся в начале XX в. Этот подход до сих пор широко применяется при решении задач прогноза однокомпонентной миграции загрязняющих компонент. Фактически расчет сорбции сводится к оценке некоторого эффективного значения пористости, или коэффициента задержки. Но использование этих моделей в задачах многокомпонентной миграции часто приводит к возникновению ряда противоречий и алгоритмических сложностей, особенно в случае заряженных частиц, наиболее простой моделью сорбции которых является модель ионного обмена. Отметим, что при численном моделировании ионообменные реакции удобнее записывать в форме полуреакций:  $nX^- + Me^{m+} = X_nMe$ , где  $X$  – позиция в обменном комплексе. Такая форма учета ионообменных процессов более удобна для математического моделирования и позволяет избежать ограничений, возникающих при использовании обычных констант обмена одного катиона на другой. Например, обязательного ввода некоторой ненулевой концентрации для «базового» катиона, через который записаны выражения констант обмена для остальных ионов. Наиболее эффективно использование модели ионного обмена при описании сорбции катионов на глинистых породах, значительная часть заряда поверхности которых связана со структурными замещениями в кристаллической решетке и слабо зависит от pH и концентраций других компонентов в растворе, хотя и глины имеют электрические заряды иной природы [Злочевская, 1988]. Имеется положительный опыт использования этого подхода и для других природных объектов, например торфов [Хархордин, 1999].

Применение модели ионного обмена в целом ряде случаев некорректно, так как при расчетах не принимается во внимание возможность изменения величины и знака заряда поверхности, образование сложных поверхностных соединений, несущих ненулевой электрический заряд, наличие двойного электрического слоя. Особенно существенно эти недостатки проявляются при описании сорбции металлов на поверхности оксидов и гидроксидов, заряд поверхности которых коренным образом зависит от pH раствора. В кислой среде поверхность заряжена положительно и обладает анионообменными свойствами; в щелочной среде, напротив, поверхность заряжена отрицательно и преимущественно сорбируются катионы. Именно для описания сорбционных равновесий с участием этих соединений и была первоначально разработана модель поверхностного комплексообразования<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Термин "поверхностное комплексообразование" не очень удачный, но уже прочно вошел в употребление.

Появлению моделей поверхностного комплексообразования предшествовала большая работа по изучению электрических свойств поверхностей различных минералов методами, основанными, главным образом, на электрокинетических явлениях, и свойств воды в дисперсных системах. Значительный вклад в эту работу был внесен советскими химиками и геологами [Дерягин, 1989; Духин, 1975 и др.].

Теория поверхностного комплексообразования предполагает, что ведущими реакциями в формировании заряда поверхности окислов, гидроокислов и многих алюмосиликатов являются реакции протонирования и депротонирования некоторых активных центров на поверхности минерала [Davis, 1978]:



где  $>\text{S}$  – реакционно-активный центр на поверхности минерала. Плотность таких центров может быть оценена по экспериментальным данным или рассчитана из кристаллохимических данных. Сопоставление этих методов, выполненное Корецким [Koretsky, 1998], показывает, что полученные оценки могут различаться в 2-3 раза. Характерные значения составляют 5 – 25 нм<sup>-1</sup>. Дополнительно к указанным рассматриваются реакции адсорбции катионов, анионов и комплексов. Например:



Число таких реакций может сильно варьировать. Для других минералов значительную роль в формировании поверхностного заряда могут играть ионы, способные достраивать кристаллическую решетку минерала.

В многообразии предложенных моделей можно выделить три группы, различающиеся количеством плоскостей адсорбции и способом учета диффузного слоя. Наиболее простой является модель постоянной емкости – сорбция происходит в одной плоскости, диффузный слой не учитывается. Модель двойного слоя предполагает наличие одной плоскости, в которой происходит адсорбция ионов на поверхности минералов, и диффузного слоя. Суммарный заряд плотного и диффузного слоев компенсирует заряд поверхности. Еще более сложная модель допускает наличие двух плоскостей адсорбции, расположенных на разных расстояниях от поверхности минерала и диффузного слоя. Применение этой модели позволяет более адекватно описать образование сложных поверхностных соединений или формирование комплексов разных типов: внутрисферных и внешнесферных. Каждая из моделей может содержать активные центры одного или нескольких типов. Важным моментом в математической формулировке модели поверхностного комплексообразования является учет в моделях работы против электрического поля в записи константы равновесия:

$$K^{int} = K^{app} \exp\left(\Delta z \frac{F\Psi}{RT}\right),$$

где  $K^{app}$  – кажущаяся константа равновесия;  $F$  – число Фарадея;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $z$  – изменение заряда поверхности в результате реакции;  $\Psi$  – потенциал поверхности.

К настоящему моменту в рамках моделей поверхностного комплексообразования собран и проинтерпретирован богатый экспериментальный материал, дана геохимическая характеристика поверхности многих минералов: кальцита [Stipp, 1999], доломита [Pokrovsky, 1999], каолинита [Huertas, 1998], иллита [Kulik, 2000], форстерита [Pokrovsky, 2000], оксигидроксидов железа [Dzombak, 1990] и др.

### **Мембранные свойства горных пород**

Первые экспериментальные данные о мембранных свойствах горных пород были получены еще в XIX в., но первые оценки их роли в геохимических процессах относятся к середине XX в. [Коржинский, 1947; Палей, 1948]. Примерно в это же время Краевым, Семеновым, Гринбаумом и Огильви [Семенов, 1968] активно развивается метод естественного поля применительно к решению гидрогеологических и инженерно-геологических задач. Результаты экспериментов по изучению поровых растворов могли быть объяснены, только если рассматривать горные породы как коллоидно-химическую систему [Крюков, 1971]. Начиная с конца 60-х годов появляется целый ряд экспериментальных работ, направленных на изучение явлений осмоса и ультрафильтрации (фильтрационно-го эффекта, обратного осмоса) [Coplen, 1973; Fritz, 1983; Fritz, 1987; Kharaka, 1973]. Этими и другими экспериментами было показано, что ультрафильтрация может не только приводить к концентрированию солей, но и к фракционированию изотопов бора, лития, углерода, водорода и кислорода, а также была заложена параметрическая база для количественных оценок роли осмотических эффектов в формировании аномально высоких пластовых давлений [Graf, 1983; Marine, 1981].

В последние годы наметился новый всплеск интереса к изучению мембранных эффектов в глинистых породах в связи с оценкой роли естественных барьеров при подземном захоронении радиоактивных отходов. При этом рассматривается весь комплекс сопряженных процессов в системе, включающей взаимодействие тепловых, гидродинамических, электрических и концентрационных полей (табл. 1). Причем если термодинамическое рассмотрение этой системы выходит за рамки коллоидной гидрогеохимии, то оценки коэффициентов для сопряженных процессов могут быть выполнены с использованием представлений о двойном электрическом слое. Работы в этом направлении в последние годы активно ведутся во Франции Ревилем с сотрудниками [Revil, 1999, 2002].

**Геофизические поля и вызываемые ими процессы переноса вещества, энергии и электричества в геологической среде [по Malusis & Shackelford, 2002]**

Поток	Градиент			
	давления	температуры	электрического потенциала	химического потенциала
Воды	Фильтрация (закон Дарси)	Термоосмос	Электроосмос	Химический осмос
Тепла	Термо-фильтрация	Теплопроводность (закон Фурье)	Эффект Пельтье	Эффект Дюфура
Электрического заряда	Ток течения	Эффект Сибека	Электропроводность (закон Ома)	Диффузионный ток
Растворенного вещества	Бародиффузия	Эффект Соре	Электрофорез	Диффузия (закон Фика)

Наряду с контролем сопряженных процессов представляет интерес влияние на такие транспортные свойства горных пород, как электрическая проводимость и эффективный коэффициент диффузии. Заметим, что если поверхностная электрическая проводимость, выражающаяся в понижении сопротивления глинистых пород по сравнению со свободным раствором, известна уже в течение 50 лет, то данные по «поверхностной диффузии» получены сравнительно недавно. Так, Янке и Радке [Jahnke, 1987], изучая диффузию цезия сквозь инженерный монтмориллонитовый барьер, обнаружили, что стационарный поток более чем на порядок превышает теоретически ожидаемый. Это объясняется подвижностью сорбированных ионов на поверхности глины. Коэффициент поверхностной диффузии был примерно на порядок меньше, чем для порового раствора, но для такой хорошо сорбируемой компоненты, как цезий, поток по поверхности существенно превышал поток по поровому раствору из-за больших градиентов концентраций.

### ***Миграция коллоидов в подземных водах***

Сам факт наличия в природных водах коллоидных частиц известен давно: «... природная вода всегда является смесью обычного раствора и слабого, разведенного золя» [Вернадский, 1960]. Тем не менее специализированных исследований, направленных на изучение состава и свойств коллоидных частиц, а также их миграционной подвижности в подземных водах, не проводилось. Исключение составляли лишь исследования в области гидрогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых, но основное внимание при этом уделялось не собственно коллоидным частицам, а формам миграции микрокомпонент, в частности, сорбированных на последних.

На протяжении последних десятилетий интерес к коллоидным частицам резко усилился в связи с необходимостью их учета в моделях миграции радионуклидов в подземных водах. Сорбция на коллоидах может играть важнейшую роль в миграции рутения, плутония и радионуклидов других хорошо сорбируемых элементов. Частицы коллоидного размера могут быть представлены неор-

ганическими соединениями (оксиды, листовые силикаты), органическими макромолекулами (гуминовые кислоты), живыми и погибшими микроорганизмами и вирусами. Сравнительно недавний обзор экспериментальных данных по коллоидам в подземных водах опубликован Дегуельдром с сотрудниками [Degueldre, 2000]. Они приводят следующие данные по вещественному составу частиц на известных объектах:

- глины (тестовый участок Гримсел, Велленберг);
- кремнезем (Гора Юкка, Невада);
- оксигидроксиды железа и фазы, обогащенные органикой (Морро де Ферро);
- кальцит или глины, покрытые органикой (Аспе, Швеция);
- глины, ассоциированные с органическими фазами (Горлебен, Германия).

Формирование коллоидных неорганических частиц (карбонатов, силикатов, окислов) должно происходить из пересыщенных растворов. Здесь, по видимому, существенную роль играет неравновесность системы вода – алюмосиликатная порода. Наряду с растворением и осаждением, связанным с ростом кристаллов, коллоидные частицы могут осаждаться на геохимических барьерах.

Исходя из общих соображений теории устойчивости коллоидов, можно предположить существование в подземных водах трех типов таких барьеров. Первый – граница вод различной минерализации. В поверхностных водах такой геохимический барьер наблюдается в речных эстуариях. При повышении минерализации происходит сжатие двойных электрических слоев и коагуляция коллоидных частиц или их прилипание к поверхности трещин. Другой тип барьера специфичен для подземных вод и отвечает контакту пород с разным знаком заряда поверхности. Примером может служить контакт силикатных и карбонатных пород при слабокислых подземных водах. В этом случае отрицательно заряженные коллоидные частицы могут задерживаться на положительно заряженной поверхности карбонатных минералов. Третий тип геохимических барьеров связан с изменением кислотно-щелочных условий подземных вод, которое может вызвать перезарядку поверхности коллоидных частиц.

### ***Основные выводы***

В заключение сделаем несколько замечаний о перспективах дальнейшего развития коллоидной гидрогеохимии.

Во-первых, идет постоянное «офизичивание» используемых моделей границ раздела фаз. Дальнейшее их развитие должно привести к новым достижениям в области, пограничной с минералогией и кристаллогенезисом, где все большее внимание начинает уделяться морфологии поверхностей кристаллов. Уже сейчас анализ поверхностных соединений становится традиционным методом, сопровождающим исследования по кинетике растворения/осаждения минералов. Активно развиваются исследования наноминералов, для которых роль поверхностных явлений особенно велика. Современная минералогия занимается не только изучением внутренней структуры минерала, но и признает «...непрерывное наличие у минерала индивидуального и переменного физико-химического поля – ореола дальнего действия минерала» [Евзикова, 2004].

Во-вторых, следует ожидать продолжения наблюдаемого в настоящее время бурного роста исследований в области изучения химии поверхностей минералов, продолжится накопление эмпирического материала.

В-третьих, очевидна необходимость дальнейшего совершенствования приборной и методической базы для изучения поверхностных реакций и свойств воды вблизи границ раздела фаз.

В-четвертых, продолжается дальнейшее развитие теории двойного электрического слоя. В ближайшем будущем вероятно появление принципиально новых моделей, в частности, разработанных на основе методов молекулярной динамики и квантовой механики.

В-пятых, развитие практических приложений коллоидной гидрогеохимии.

Все более ощутимым становится недостаток специализированного курса коллоидной гидрогеохимии в рамках программы подготовки специалистов-гидрогеологов. Необходима также подготовка соответствующего учебника, знакомящего студентов с ролью поверхностных явлений в формировании химического состава подземных вод и физических свойств водонасыщенных горных пород.

### Литература

1. Вернадский В.И. История минералов земной коры. История природных вод. Избранные сочинения. Т. IV, кн. 2. М., 1960.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. Вода в дисперсных системах. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
3. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 247 с.
4. Евзикова Н.З. Пространство минералогии. – В кн.: Минералогия во всём пространстве сего слова. – СПб.: изд-во СПбГУ, 2004, с. 14–15.
5. Злочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 177 с.
6. Карпов И.К. Методы геохимического моделирования на ЭВМ в геологии. – Новосибирск, Наука, 1981.
7. Коржинский Д.С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. // Изв. АН СССР, сер. геол., 1947, № 2, с. 35–48.
8. Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. – Новосибирск: Наука СО, 1971. – 220 с.
9. Озябкин В.Н. Компьютерное моделирование гидрогеологических процессов. Теория и методика полевых гидрогеологических исследований. IV Толстихинские чтения, Научные материалы. СПб., 1995, с. 47–61.
10. Осипов В.И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. – М.: изд-во МГУ, 1979.
11. Палей П.Н. О генезисе глубинных рассолов. // Труды Лаборатории гидрогеологических проблем, 1948, т. 3, с. 48–49.
12. Семенов А.С. Электроразведка методом естественного поля. – Л.: Недра, 1968. – 380 с.
13. Хархордин И.Л., Атрощенко Ф.Г. Моделирование миграции тяжелых металлов в торфяных отложениях. // Экологическая химия, 1999, № 1.
14. Шваров Ю.В. Алгоритмизация равновесного моделирования динамических геохимических процессов. // Геохимия, 1999, № 6, с. 646–652.
15. Coplen T.B., Hanshaw B.B. Ultrafiltration by a compacted clay membrane. I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, vol. 37, p. 2295–2310.
16. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer in simple electrolytes. // *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 1978, vol. 63(3), p. 480–499.



17. *Degueldre C., Triay I., Kim J.-I. et al.* Groundwater colloid properties: a global approach. // *Applied Geochemistry*, 2000, vol. 15, p. 1043–1051.
18. *Dzombak D.A., Morel F.M.M.* Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, Inc.: New York., 1990.
19. *Fritz S.J., Hinz D.W., Grossman E.L.* Hyperfiltration-induced fractionation of carbon isotopes. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, vol. 51, p. 1121–1134.
20. *Fritz S.J., Marrine I.W.* Experimental support for a predictive osmotic model of clay membranes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, vol. 47, p. 1515–1522.
21. *Graf D.L.* Chemical osmosis, reverse chemical osmosis and the origin of subsurface brine // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, vol. 46, p. 1431–1448.
22. *Huertas F.J., Chou L., Wollast R.* Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part 1. Surface speciation. *Geochim Cosmochim. Acta*, 1998, 62, 417–431.
23. *Jahnke F.M., Radke C.J.* Electrolyte diffusion in compacted montmorillonite engineered barriers. In: *Coupled Processes Associated with Nuclear Waste Repositories*. Ed. Chin-Fu Tsang, Academic Press, 1987, p. 287–297.
24. *Kharaka Y.K., Barnes J.* SOLMNEQ: Solution – mineral equilibrium computation. 1973, National Tech. Infor. Serv., Tech. Rept. PB 214–899, 82 p.
25. *Kharaka Y.K., Berry F.A.F.* Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes. I. Experimental investigation. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, vol. 37, p. 2577–2603.
26. *Koretsky C.* A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: implication for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy and dissolution kinetics. // *American Journal of Sciences*, 1998, 298, p. 349–438.
27. *Koretsky C.* The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist perspectives // *Review. Journal of Hydrology*, 2000, vol. 230, p. 127–171.
28. *Kulik D.A., Aja S.U., Sinityn V.A., Wood S.A.* Acid–base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K1-saturated Marblehead illite: II. A multisite–surface complexation modeling. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, № 2, p. 195–213.
29. *Malusis M.A., Shackelford C.D.* Theory for reactive solute transport through clay membrane barriers. // *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, vol. 59, p. 291–316.
30. *Marine I.W., Fritz S.J.* Osmosis model to explain anomalous hydraulic heads. // *Water Resources Research*, 1981, vol. 17, p. 73–82.
31. *Parkhurst D.L.* User’s guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. U.S.G.S. // *Water Resources Invs. Rept.* 95–4227, 1995. 143 p.
32. *Pokrovsky O.S., Schott J., Thomas F.* Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, № 19/20, p. 3133–3143.
33. *Pokrovsky O.S., Schott J.* Forsterite surface composition in aqueous solutions: A combined potentiometric, electrokinetic, and spectroscopic approach. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, No. 19, p. 3299–3312.
34. *Revil A., Pessel M.* Electroosmotic flow and the validity of the classical Darcy equation in silty shales. // *Geophysical Research Letters*, 2002, vol. 29, № 9, 14.1–4.
35. *Revil A., Pezard P.A., Glover P.W.J.* Streaming potential in porous media. 1. Theory of the zeta potential. // *Journal of Geophysical Research*, 1999, vol. 104, № B9, p. 20021–20031.
36. *Stipp S L. S.* Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, № 19/20, p. 3121–3131.
37. *Wolery T.J.* EQ3/6 A software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide. LLNL, California, 1992.
38. *Yeh G.-T., Cheng H.P.* 3DHYDROCHEM: A 3-dimensional model of subsurface flow and thermal and multispecies-multicomponent hydrogeochemical transport. A Final Report to Subsurface Science Program. The Pennsylvania State University, 1995a.
39. *Yeh G.-T., Carpenter S.L., Hopkins P.L., Siegel M.D.* User’ manual for LEHGC: A Lagrangian-Eulerian finite-element model of HydroGeoChemical transport through saturated-unsaturated media – version 1.1. Sandia Report, SAND95-1121, UC-814, 1995b.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (ISTC), грант № 2364.*