

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Уфимский научный центр

Институт геологии

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ)

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

UFA Scientific centre

Institute of geology

RUSSIAN ACADEMY OF NATURAL SCIENCES

South Russian State Technical University (NPI)

В. Г. Попов,

Р. Ф. Абдрахманов

ИОНООБМЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ В ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ

Уфа

Гилем

2013

УДК 556.314:541.183

ББК 24.58

П 57

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионообменная концепция в генетической гидрогеохимии / Под ред. д-ра г.-м. н., проф., акад. РАЕН В.Г. Попова. — Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия. — 2013. — 356 с.

ISBN 978-5-88185-102-6

В монографии рассмотрены основные теоретические положения ионообменной концепции, отражающей сопряжённые процессы поглощения и воспроизводства вещества в многокомпонентных гетерогенных литолого-гидрогеохимических системах. На базе выполненного комплекса натурных и экспериментальных исследований выдвинут ряд принципиальных положений, касающихся механизма, кинетики и геохимических последствий обменно-адсорбционных и обменно-абсорбционных процессов в зонах гипергенеза и катагенеза платформенных и орогенных структур. Особое внимание уделено оценке роли ионного обмена между жидкой и твёрдой фазами гидростратисферы в формировании гидрокарбонатных натриевых, сульфатных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых вод. Освещена специфика обменно-адсорбционных явлений в техногенно нарушенных условиях районов разработки нефтяных и рудных месторождений, урбанизированных территорий и агропромышленных комплексов.

Для специалистов в области гидрогеохимии, региональной гидрогеологии и геоэкологии.

Рецензенты:

В.Н. Катаев, доктор геолого-минералогических наук, зав. кафедрой динамической геологии и гидрогеологии, проректор по научной работе Пермского ГНИУ

Д.Н. Салихов, доктор геолого-минералогических наук, г.н.с. ИГ УНЦ РАН

УДК 556.314:541.183

ББК 24.58

Издаётся в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. Раздел VIII. Науки о Земле. № 76 «Поверхностные и подземные воды суши — ресурсы и качество, процессы формирования, динамика и механизмы природных и антропогенных изменений; стратегия водообеспечения и водопользования страны».

ISBN 978-5-88185-102-6

© Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., 2013

© Институт геологии УНЦ РАН, 2013

© Издательство «Гилем»,

НИК «Башкирская энциклопедия», 2013

UDC 556.314:541.183

Popov, V.G., Abdrakhmanov, R.F. The Ion Exchange Concept in Genetic Aqueous Geochemistry. Edited by Dr. V.G. Popov, Full Member of the Russian Academy of Natural Science. – Ufa, Gilem Publ., 2013. – 356 p.

The book considers basic theoretical principles of the ion exchange concept that reflects combined processes of adsorption and reproduction occurred in multiphase heterogenic lithic and aqueous geochemical systems. Based on a series of field and experimental studies, we put forward a number of fundamental principles regarding mechanisms, kinetics and geochemical aftereffects of ion exchange adsorption and absorption processes in the zones of hypergenesis and catagenesis of platform and orogenous structures. Special attention is given to assessing the role of ion exchange between liquid and solid phases of the aqueous stratisphere on the formation of soda, sodium sulfate and calcium chlorate waters. We also show specific features of ion exchange and adsorption phenomena in the industrially disturbed areas of oil and ore production, urban agglomerations and agro-industrial complexes.

The book is intended for professionals in the area of hydrogeochemistry, regional hydrogeology and landscape ecology.

ВВЕДЕНИЕ

Среди теоретических проблем, в равной степени относящихся как к гидрогеохимии, так и к литологии, инженерной геологии и другим естественным наукам, одной из наиболее сложных и дискуссионных является проблема эпигенетических преобразований вещественного состава горных пород и подземных вод за счёт ионообменных процессов. Различные аспекты этой проблемы рассматривались в работах А.Н. Бунеева, М.Г. Валяшко, К.К. Гедройца, Э.Г. Дегенса, Дж. Дривера, Л.Н. Капченко, С.Р. Крайнова, Е.В. Посохова, В.И. Лебедева, В.Г. Попова, А.Б. Ронова, Н.М. Страхова, В.Н. Холодова, С.Л. Шварцева, В.М. Швеца и других отечественных и зарубежных исследователей.

Особо большое значение имеют выдающиеся по широте постановки проблемы и аргументированности выводов труды русского учёного академика К.К. Гедройца [1975], создавшего в двадцатых – тридцатых годах прошлого столетия учение о поглотительной способности почв. Естественно, что в работах почвоведов — К.К. Гедройца и его последователей (В.А. Ковда, Н.И. Горбунов, Н.И. Базилевич и др.) — основное внимание было уделено оценке влияния адсорбционных процессов между водой и породой на физико-химическое состояние и плодородие почвенного слоя. Геохимия же основной массы природных водных растворов (грунтовых, артезианских и др.) в силу специфики этих исследований обычно оставалась за рамками рассмотрения.

Подобная ситуация создалась и в грунтоведении, где минералы и глинистые породы изучались главным образом с целью выяснения особенностей формирования их инженерно-геологических свойств. Среди работ в этой области в первую очередь следует отметить исследования одного из основоположников инженерной геологии И.В. Попова, посвящённые процессам микроагрегации глинистых минералов, влиянию компонентов поглощённого комплекса на их физические и физико-химические параметры. В современной инженерной геологии (Е.М. Сергеев, В.И. Осипов, В.Т. Трофимов и др.) глинистые грунты рассматриваются как многокомпонентные динамические системы, структура и свойства которых зависят

от комплекса взаимосвязанных процессов, таких как адсорбция, гидратация, ионный обмен, образование двойного электрического слоя и др.

В 30-х–60-х гг. проблема метаморфизации различных геохимических и генетических типов подземных вод за счёт обменно-адсорбционных процессов довольно широко обсуждалась на базе натурных экспериментальных исследований. Первые работы в этом направлении были посвящены метаморфизации в илах морских и озёрных вод [Щукарев, Толмачёва, 1930; Щукарев, Косман, 1937; Тагеева, 1960; Шишкина, 1955]. Роль катионного обмена в формировании химического состава подземных вод изучалась М.Г. Валяшко [1952], А.Н. Бунеевым [1956], Н.В. Тагеевой [1955], М.М. Тихомировой, Н.В. Тагеевой [1958], К.Г. Лазаревым [1958], И.Я. Пантелеевым [1962] и др.

Особый интерес представляют теоретические и экспериментальные исследования А.Н. Бунеева по метаморфизации морских вод в ходе терригенного осадконакопления. В гидрогеохимии им было введено понятие ионно-солевого комплекса пород, включающего, помимо водорастворимых минералов, поровые растворы и адсорбированные ионы, показана направленность его эволюции под влиянием физико-географических, геологических и гидрогеологических факторов. Развивая учение К.К. Гедройца применительно к гидрогеохимии, А.Н. Бунеев теоретически обосновал возможные пути образования гидрокарбонатных натриевых, сульфатных натриевых и хлоркальциевых вод за счёт ионообменных процессов, протекающих в глинистых мелкодисперсных породах. Была показана зависимость состава обменных катионов, фиксированных в глинах, от гидрохимических условий седиментогенеза. Сотрудниками Института геологии Арктики АН СССР [Спиро, Грамберг, Вовк, 1955; Грамберг, 1973 и др.] это положение в дальнейшем было положено в основу метода палеогидрохимических реконструкций по составу поглощённых глинистыми минералами оснований.

Идеи и разработки К.К. Гедройца, С.А. Щукарева и А.Н. Бунеева в области ионообменной адсорбции были использованы для объяснения формирования химического состава не только относительно маломинерализованных вод зоны гипергенеза, но и концентрированных рассолов, залегающих в глубокопогруженных частях седиментационных бассейнов. Широкое признание и развитие они получили в нефтяной и региональной гидрогеологии (В.А. Сулин, М.А. Гатальский, В.А. Кротова, Е.А. Барс, А.Н. Козин, Е.В. Пиннекер, Г.П. Якобсон и др.). Коллоидно-химическим ионообменным реакциям отводилась главная роль в образовании рассолов хлоркальциевого типа, имеющих широкое развитие в нижних частях осадочного чехла древних платформ.

Во второй половине XX столетия различные аспекты проблемы катионно-обменных взаимодействий в подземной гидросфере обсуждались в целом ряде монографий, посвящённых формированию ионно-солевого

состава подземных вод [Посохов, 1969, 1972, 1975, 1977; Самарина, 1977; Крайнов, Шве́ц, 1992; Ходьков, Валуко́нис, 1968; Дуров, 1961; Пиннекер, 1977 и др.], специальных статей [Посохов, 1963; Капченко, 1972; Валяшко, 1952, 1958; Лебедев, 1965, 1966 и др.], а также в многочисленных публикациях по региональной гидрогеологии, нефтегазовой гидрогеохимии, геохимии минеральных лечебных и промышленных вод и пр.

Следует отметить, что в большинстве работ экспериментальное изучение структуры и состава поглощённого комплекса (ПК) глинистых минералов, не говоря уже о физико-химическом моделировании ионообменных процессов в системе «вода — порода», не проводилось. И только в немногих дан литолого-гидрогеохимический анализ ионного обмена на экспериментальном уровне. К их числу относятся работы В.С. Самариной и её соавторов [Формирование..., 1979], И.Н. Тугуши [1970, 1985_{1,2} и др.], Б.М. Шенькмана [1985], А.Н. Козина [1958] и некоторых других исследователей, в том числе авторов настоящей работы. Среди них особый интерес представляют экспериментальные исследования по оценке роли процессов доломитизации в образовании рассолов хлоркальциевого типа, выполненные Н.К. Власовой и М.Г. Валяшко [1968]. Очевидно, что без экспериментального обоснования роли ионообменных процессов в системе «вода — порода» трудно решить вопросы генезиса подземных вод того или иного региона.

В последние десятилетия вышел ряд крупных монографических трудов по гидрогеохимии, в которых, так или иначе, приводится оценка роли ионообменных (ад- и абсорбционных) процессов в формировании химического состава подземных вод в зонах гипергенеза и катагенеза различных материковых гидрогеологических структур [Крайнов, Шве́ц, 1992; Дривер, 1985; Махнач, 1989; Шварцев, 1998 и др.].

Среди них своей фундаментальностью выделяется энциклопедический труд С.Р. Крайнова, Б.Н. Рыженко и В.М. Шве́ца [2004], на долгое время определивший развитие генетических и прикладных проблем гидрогеохимии как науки о вещественном составе подземных вод и процессах его формирования. В нём показаны общая направленность и последствия ионообменных процессов в различных вертикальных зонах земной коры. Ареной протекания этих процессов совершенно обоснованно считаются верхние горизонты осадочных бассейнов, являющиеся в литолого-гидрогеохимическом отношении неравновесными открытыми, постоянно обновляющимися системами. В них геохимическая значимость ионообменных взаимодействий может быть весьма велика, в результате чего они, в частности, являются одной из главных причин трансформации HCO_3 - Ca вод в воды HCO_3 - Na состава, протекающей в области pH 6,0–8,5.

В этом же труде дана цельная картина методологии компьютерного физико-химического моделирования как средства для выяснения формирования различных геохимических типов природных вод. При этом особен-

но подчёркивалась необходимость оценки и проверки термодинамических моделей по результатам натурных и экспериментальных исследований, без которых количественные методы моделирования превращаются, по выражению авторов (с. 639), в «интеллектуальное упражнение».

Ионообменные процессы по своему механизму и характеру воздействия на состав подземных вод занимают особое место в гидрогеохимии. К ним относятся *обменно-адсорбционные и обменно-абсорбционные взаимодействия* в реальных литолого-гидрогеохимических системах различного происхождения, сочетающие, наряду с окислительно-восстановительными, биохимическими реакциями и радиоактивным распадом, поглощение и воспроизводство растворённого вещества. При этом, если обменная адсорбция представляет собой главным образом поверхностное явление, то в противоположность ей обменная абсорбция протекает во всём объёме твёрдой фазы, т.е. затрагивает не только поверхность минеральных частиц, но и их внутреннюю структуру (кристаллическую решётку порообразующих минералов).

Наиболее широко обменные адсорбционные и абсорбционные взаимодействия между подземными водами и горными породами развиты в стратифицированных платформенных областях, доминирующих среди материковых геологических структур. В той или иной степени ионообменные процессы свойственны также магматическим, метаморфическим и осадочным (вулканогенно-осадочным) образованиям горно-складчатых областей, а также осадкам субмаринных и субокеанических гидрогеологических бассейнов, куда осуществляется снос аллохтонного терригенного вещества с материков. Таким образом, ионообменные взаимодействия в системе «вода — порода» по существу представляют глобальное явление и проявляются в различных физико-географических, геолого-структурных и литолого-гидрогеохимических обстановках нашей планеты.

Геохимические последствия ионообменных процессов двойные. Они заключаются как в коренной метаморфизации химического состава подземных вод, ведущей к появлению их новых геохимических типов, так и в изменении структуры и вещественного состава взаимодействующих с ними пород. И в этом, как справедливо считается, состоит важнейший аспект геологической деятельности подземных вод в земной коре.

Ионообменные взаимодействия по своей геохимической сути и литолого-гидрогеохимическим последствиям относятся к категории инконгруэнтных процессов в многокомпонентной гетерогенной системе «вода — порода — газ — ОВ». Среди них важнейшую роль в формировании химического состава подземных вод играют *обменная адсорбция в терригенных осадочных породах, гидролиз (углекислотное выщелачивание) эндогенных алюмосиликатов в кристаллических (магматических, метаморфических) и отчасти в осадочных образованиях, а также метасоматическая доломитизация в карбонатных породах.*

Подземные воды, формирующиеся в различных физико-химических обстановках литосферы под влиянием комплекса природных факторов и процессов, отличаются большим разнообразием вещественного состава и минерализации (*M*). В настоящей работе геохимическая систематизация подземных вод, как и во всех предыдущих публикациях авторов, произведена на базе классификации Алекина – Посохова [Алекин, 1970; Посохов, 1975], основанной на генетических принципах. В соответствии с ней, при соблюдении неравенства $rCl^- < rNa^+$ выделяются типы I (гидрокарбонатно-натриевый или содовый) с соотношением $rHCO_3^- > (rCa^{2+} + rMg^{2+})$ и II (сульфатно-натриевый) с соотношением $rHCO_3^- < (rCa^{2+} + rMg^{2+})$. В случае, когда $rCl^- > rNa^+$, выделяются типы IIIа (хлор-магниевый) с соотношением $rCl^- < rNa^+ + rMg^{2+}$ и IIIб (хлор-кальциевый) с соотношением $rCl^- > rNa^+ + rMg^{2+}$.¹ Если в воде концентрация HCO_3^- равна нулю, то она относится к типу IV. Это сильно кислые воды районов окисляющихся сульфидных месторождений. Пересчёт химических анализов вод в солевую форму произведён по способу Р. Фрезениуса, основанному на растворимости солей.

Ионообменные процессы наиболее часто привлекаются для объяснения образования относительно маломинерализованных вод HCO_3^-Na и SO_4-Na типов, а также рассолов $Cl-Ca$ типа. Эти геохимические типы подземных вод, по терминологии Е.В. Посохова, относятся к категории «вторичных», поскольку они, как правило, не могут образоваться за счёт прямой экстракции соответствующих солей (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $CaCl_2$) ввиду их исключительно редкой встречаемости в породах. Они широко распространены в подземной гидросфере различных гидрогеологических структур. Среди них практически повсеместно развиты в нижнем этаже артезианских областей древних (эпикарельских) платформ рассолы $Cl-Ca$ типа, с которыми ассоциируются месторождения нефти и газа. В осадочных бассейнах также имеются значительные по площади территории, занятые HCO_3^-Na и SO_4-Na водами, образующими, как и $Cl-Ca$ воды, соответствующие гидрогеохимические зоны.

Природа содовых, глауберовых и хлоркальциевых подземных вод до сих пор выяснена недостаточно и трактуется различными исследователями по-разному. Проблема эта изначально была и вот уже на протяжении многих десятилетий остаётся предметом постоянных дискуссий в гидрогеологии и гидрогеохимии. Это в первую очередь связано, как указывалось, с ограниченным объёмом целенаправленных экспериментальных литолого-гидрогеохимических исследований, а также с недостаточной увязкой их результатов с геологическими и гидрогеологическими данными. Существующий разрыв между литологическими исследованиями и исследованиями в области формирования химического состава подземных вод,

¹ Геохимические типы подземных вод под такими названиями были выделены В.А. Сулиным [1946].

как подчёркивалось на Всесоюзной конференции «Подземные воды и эволюция литосферы» [Подземные..., 1985], отрицательно сказывается на развитии обоих этих направлений наук о Земле. Этот тезис по истечении 30 лет не утратил актуальности и в настоящее время.

Авторы этих строк в своих работах неоднократно обращались к различным проблемам региональной, генетической и прикладной гидрогеохимии, в том числе к проблеме ионообменной метаморфизации подземных вод в естественных и техногенно нарушенных условиях [Попов, 1972, 1979, 1987, 1988_{1,2}, 1989, 1990_{1,2}, 1994_{1,2}, 2003, 2007; Попов, Абдрахманов, 1990, 1996, 2011 и др.]. Одному из аспектов её посвящена наша монография «Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере», со времени издания которой прошло более 20-ти лет. В настоящей работе проблема ионного обмена между водой и породой трактуется в значительно более широком плане.

Основным объектом исследований является Волго-Уральский седиментационный бассейн — одна из наиболее крупных гидрогеологических структур Восточно-Европейской платформы, отличающаяся исключительным разнообразием гидрогеохимических и литолого-фациальных условий. Чехол его сложен отложениями позднего протерозоя и фанерозоя, однако основную роль на большей части региона играют породы палеозоя (девон, карбон, пермь), среди которых в нижнем этаже преобладают (~80%) морские карбонатные отложения мощностью до 2–3 км и более. Эвапориты (гипсы, реже каменная и калийные соли), как показатели рассольных палеоводоёмов, слагают значительную часть (до 300 м и более) нижепермского (кунгурского) разреза. Лагунно-морские гипсовые фации эпизодически появляются также во франском и фаменском ярусах верхнего девона, гжельском ярусе нижнего карбона, визейском и московском ярусах среднего карбона. Существенно терригенный глинистый состав имеют полифациальные (прибрежно-морские, лагунно-морские, континентальные) толщи поздней перми. Терригенные песчано-глинистые осадки встречаются также в отдельных стратиграфических подразделениях карбона и девона. Ими, в частности, сложены нефтеносные комплексы среднего — верхнего девона и нижнего карбона.

Соленосной толщей кунгурского яруса осадочный чехол бассейна разделён на два гидрогеохимических этажа. Верхний этаж представлен сверху вниз пятью зонами кислородно-азотных (азотных) инфильтрационных вод, имеющих различную выдержанность в разрезе и по площади: 1) гидрокарбонатной кальциевой ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$) с M 0,3–1 г/л; 2) гидрокарбонатной натриевой ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) с M 0,5–1,5 г/л; 3) сульфатной кальциевой ($\text{SO}_4\text{-Ca}$) с M 1–3 г/л; 4) сульфатной натриевой ($\text{SO}_4\text{-Na}$) с M 1,5–20 г/л и 5) сульфатно-хлоридной кальциево-натриевой ($\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$) с M 5–40 г/л.

В соленосной кунгурской толще выделяется зона 6 — хлоридных натриево-магниевых (Cl-Na-Mg) метаново-азотных рассолов с M 230–510 г/л.

Она фрагментарно распространена в Соликамской, Бузулукской и Прикаспийской впадинах.

В подкунгурском этаже гидрогеохимический разрез наращивается следующими региональными зонами: 7 — хлоридной натриевой ($Cl-Na$) сероводородно-углекисло-азотно-метановой с M 36–320 г/л и 8 — хлоридной натриево-кальциевой ($Cl-Na-Ca$) азотно-метановой и метановой с M 200–330 г/л и более.

С глубиной по мере увеличения M и изменения состава газо-водных растворов наблюдается рост T (от 5 до 50 °С и выше) и P (до 30 МПа и более), снижение величин окислительно-восстановительного и кислотно-щелочного потенциалов водной среды ($Eh + 650 \dots -450$ мВ, pH 8,8...2,0).

Приведённый выше гидрогеохимический разрез претерпел существенные изменения в районах деятельности нефтедобывающих предприятий, агропромышленных комплексов и промышленно-городских агломераций. Здесь в верхней части осадочной толщи сформировались техногенные растворы, геохимически и генетически чуждые водовмещающим породам.

Существенные эпигенетические изменения с глубиной претерпевают и водовмещающие породы. В терригенных осадках глинистые минералы группы смектитов, характерные для верхней части зоны гипергенеза (<500 м), постепенно сменяются гидрослюдами, каолинитом и хлоритом, доминирующими в зонах ката- и метагенеза (>1500–2000 м). В карбонатных породах большую литолого-гидрогеохимическую роль приобретают абсорбционные метасоматические процессы, ведущие к образованию эпигенетических доломитов.

Вновь обращаясь к гидрогеохимической зональности, следует отметить, что ионообменные процессы не причастны к образованию вод HCO_3^- - Ca , SO_4 - Ca , $Cl-Na$ и SO_4 - $Cl-Ca-Na$ состава. Формирование их определяется растворением и экстракцией карбонатов, гипсов и галита из пород при участии биохимических процессов, смешения вод и др. В образовании под- и надсолевых инфильтрационных $Cl-Na$ рассолов принимают также участие процессы молекулярной диффузии Na^+ и Cl^- из соленосных толщ.

Внутри- и межсолевые $Cl-Na-Mg$ рассолы представляют собой слабоизменённую маточную рапу кунгурского солеродного бассейна, соответствующую галит-карналлитовой стадии галогенеза. Это реликтовые рассолы, сингенетичные вмещающим их солям. На стадии формирования нижнепермского солеродного бассейна они имели региональное распространение.

Что же касается HCO_3^- - Na и SO_4 - Na вод, а также $Cl-Na-Ca$ рассолов, то природа их ясна недостаточно и трактуется различными исследователями по-разному. Анализ существующих представлений по вопросам генезиса этих вод показал, что ни экстракция легкорастворимых солей, ни процессы смешения и биохимической сульфатредукции не могут явиться

причиной их образования. Проблема происхождения этих вод в Волго-Уральском осадочном бассейне и в целом ряде других бассейнов за счёт ионообменных процессов долгое время не обсуждалась вследствие отсутствия специальных исследований в этой области.

В настоящей работе с позиции ионообменной концепции обсуждается проблема происхождения кислородно-азотных пресных (M до 1,5 г/л) HCO_3-Na , солёных (M до 15–20 г/л) азотных SO_4-Na вод, а также крепких (M до 300–350 г/л) азотно-метановых $Cl-Na-Ca$ рассолов.

Анализ литолого-гидрогеохимических последствий обменно-адсорбционных гидролитических процессов в эндогенных алюмосиликатах и силикатах, слагающих древние магматические и метаморфические гидрогеологические массивы, выполнен на фактическом материале по горно-складчатой области Южного Урала.

Существенное место в работе занимает оценка роли катионного обмена в формировании углекислых содовых, соляно-щелочных и глауберовых вод Кавказа и КМВ (месторождения минеральных вод Боржоми, Дзау, Зваре и др.).

Особо рассматриваются особенности протекания обменно-адсорбционных процессов между твёрдой и жидкой фазами в техногенно нарушенных условиях зоны гипергенеза Южного Урала и Предуралья.

В основу работы положены результаты многолетних (начиная с 60-х годов прошлого столетия) комплексных литолого-гидрогеохимических исследований. Помимо нескольких тысяч химических анализов подземных вод и поровых растворов, использованы результаты термического и рентгеноструктурного изучения пород, исследования их поглощённого комплекса (>400 проб), а также экспериментального физико-химического моделирования природных процессов в системе «вода – порода». Вопросы, касающиеся методики экспериментальных работ, рассматриваются в соответствующих разделах работы.

Аналитические литолого-гидрогеохимические исследования выполнены в лабораториях бывшего ПГО «Башкиргеология», «Башгидромет» и других специализированных организаций. Микроэлементный состав различных сред произведён методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе $ICP-S.PLASMA QUAD$ фирмы «VG instruments» в ИНГЕМ РАН.

В полевых условиях непосредственно на водоисточниках изучались H_2S и O_2 (колориметрированием), CO_2 (объёмным способом), pH и Eh (с помощью иономера «И–102»). Определение концентрации гелия в подземных водах выполнено на магниторазрядном индикаторе «ИНГЕМ».

Разделы 2.3 и 3.2 по формированию углекислых HCO_3-Na и SO_4-Na вод Кавказа, написаны И.Н. Тугуши и приведены здесь без существенных изменений из нашей совместной работы [Попов, Абдрахманов, Тугуши, 1992]. При подготовке работы к изданию большую помощь оказали науч-

ные сотрудники Института геологии УНЦ РАН канд. биол. наук А.О. Полева, канд. геол.-минерал. наук Р.М. Ахметов, А.П. Черников, которым авторы выражают свою признательность.

Различные аспекты ионообменной концепции в гидрогеохимии мы имели возможность обсудить с ведущими специалистами в этой области — Е.В. Посоховым, Н.И. Толстихиным, И.К. Зайцевым, Е.А. Басковым, А.В. Щербаковым, А.Е. Ходьковым, В.М. Швецом, С.Р. Крайновым, Н.А. Мариновым, В.А. Кирюхиным, Е.Ф. Станкевичем и др. Несмотря на существенно различные взгляды на роль обменных ад- и абсорбционных процессов в формировании подземных вод различных литогенетических зон платформенных и орогенных структур, они были едины в одном — необходимости проведения, помимо собственно полевых и лабораторных гидрогеохимических исследований, тщательного литолого-минералогического анализа горных пород и экспериментальных исследований в системе «вода — порода» в тесной увязке их результатов с реальными литолого-гидрогеохимическими системами.

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ В ГИДРОГЕОХИМИИ

1.1. Структура глинистых минералов¹

Глины являются сложными многокомпонентными высокодисперсными системами, имеющими различную фациально-формационную принадлежность. Это наиболее распространённые осадочные породы, слагающие до 80% мощности разреза седиментационных бассейнов. Входящие в их состав глинистые минералы по химическому составу представляют собой водные слоистые и слоисто-цепочечные алюмосиликаты. Суммарное содержание глинозёма (Al_2O_3), кремнезёма (SiO_2) и кристаллизационной воды в глинах достигает 75–90%. Остальная часть приходится преимущественно на долю натрия, калия, кальция, магния и железа.

Основными элементами структуры глинистых минералов служат кремнекислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ и алюминий- или магний-кислородно-гидроксильные октаэдры. Первые состоят из расположенного в центре атома кремния (нередко замещённого алюминием или железом) и четырёх атомов кислорода, находящихся в вершинах тетраэдра (рис. 1.1).

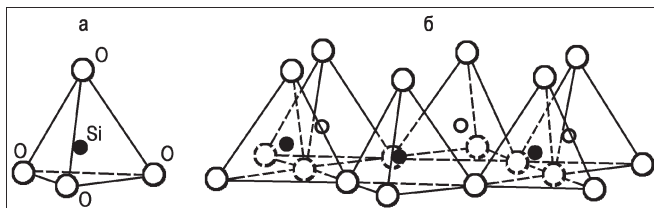


Рис. 1.1. Схема кремнекислородного тетраэдра (а) и сетки кремнекислородных тетраэдров (б), расположенных по гексагональному закону

¹ С использованием работ Н.И. Горбунова, Э.Г. Дегенса, В.И. Осипова и др.

В тетраэдре атом кремния размещается между атомами кислорода на расстоянии $Si-O \sim 1,6 \text{ \AA}$ и прикрыт ими. Некомпенсированные валентности кислорода обуславливают дальнейшее усложнение молекулы с образованием комплексного радикала димера $[Si_2O_7]^{6-}$, линейного и кольцевого триммера и более сложных силикатных структур (рис. 1.2).

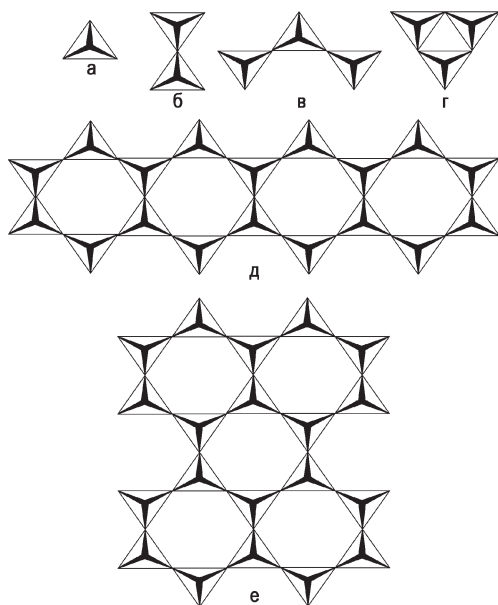


Рис. 1.2. Типы силикатных структур

а — кремнекислородный тетраэдр; б — кремнекислородный димер; в — звено линейной структуры; г — звено кольцевой структуры; д — фрагмент структуры со сдвоенными пироксеновыми цепями (гексагональными циклами); е — двумерные плоские слои (структура слюды)

В алюмокислородных октаэдрах ионы алюминия, магния или железа окружены шестью ионами кислорода или гидроксила (рис. 1.3).

В зависимости от характера элементарных структурных слоёв и их количества в элементарной ячейке глинистые минералы подразделяются на семей-

ства. Наиболее простое строение имеют одноэтажные слои типа 0:1, состоящие из октаэдрической сетки, присущей гиббситу $[Al(OH)_3]$ и бруситу $[Mg_3(OH)_6]$. Большинство же минералов глины представлено различными сочетаниями тетраэдрической и октаэдрической сеток, образующими двух-, трёх- и четырёхэтажные слои типов 1:1, 2:1 и 2:1 + 0:1 (2:2), а также смешанослойные образования, состоящие из нескольких разнотипных слоёв.

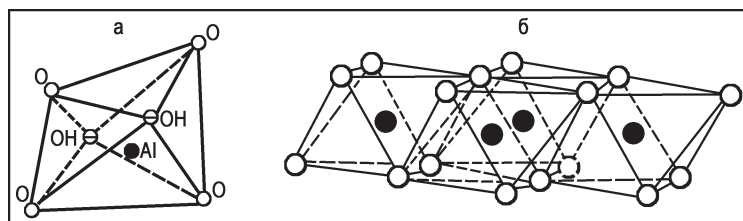


Рис. 1.3. Схема алюмокислородного октаэдра

а — одиночный октаэдрический блок, б — листовая структура октаэдрических блоков

Структуры реальных глинистых минералов существенно отличаются от рассмотренных выше идеальных моделей. При этом несовершенства глинистых минералов определяются следующими признаками:

- 1) изменчивостью химического состава;
- 2) способностью к послойному полиморфизму как между элементарными ячейками одного структурного типа, так и между ячейками различных типов;
- 3) неупорядоченностью в смещениях тетраэдрических и октаэдрических сеток структурного слоя или в относительных смещениях смежных слоёв;
- 4) нестехиометрическим замещением катионов в тетраэдрических положениях;
- 5) смещением или внедрением катионов в междоузлия;
- 6) боковыми дислокациями, искажением анионной кислородной сетки и др.

В составе двухэтажных (1:1) минералов, структурный слой которых составлен из кремнекислородной тетраэдрической и алюмокислородной октаэдрической сеток, выделяются две группы: каолинита – серпентина (к ней относятся собственно каолинит, а также диксит и накрит) и галлуазита (гидро- и метагаллуазит). Из них в терригенных породах наиболее широко распространён каолинит $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, имеющий жёсткую кристаллическую решётку с небольшим межслойным расстоянием (~0,7 нм) и количеством межслоевой воды. Ему не свойственны явления изоморфизма, с чем связано отсутствие зарядов на базальных поверхностях [Котельников, Конюхов, 1986].

В алюмокислородном слое значительная часть атомов кислорода замещена гидроксильными группами OH^- . Атомы кислорода и гидроксил-ионы смежных соприкасающихся пакетов находятся друг против друга и по всей площади довольно прочно связаны водородной связью типа $O-H$, которая препятствует внутрикристаллическому разбуханию решётки (рис. 1.4, 1.5).

Молекулярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ у каолинита равно двум, что соответствует содержанию SiO_2 46,5, Al_2O_3 39,5, H_2O 14%. Удельная поверхность каолинита, являющаяся одним из показателей обменно-адсорбционных свойств (ёмкости поглощённого комплекса (ПК)), в соответствии с дисперсностью слагающих частиц составляет всего 10–20 м²/г. У галлуазита она повышается до 35–70 м²/г.

К семейству трёхэтажных (2:1) минералов со структурным слоем, представленным двумя тетраэдрическими и одной октаэдрической сетками, принадлежат минералы групп смектита, вермикулита и гидрослюд. Минералы группы смектита, помимо наиболее распространённого монтмориллонита $[Al_4(Si_4O_{10})(OH)_4]$, представлены бейделлитом, нонтронитом, сапонитом, соконитом, гекторитом, пиррофиллитом, тальком и др. Вер-

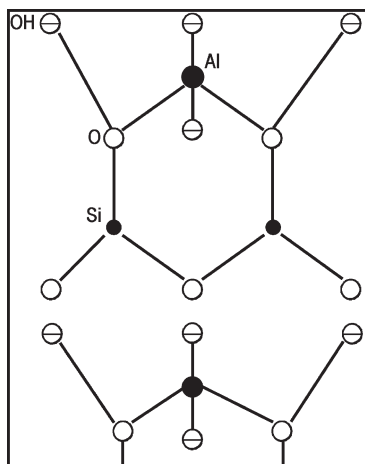


Рис. 1.4. Схема кристаллической решётки каолинита

микулиты отличаются неустойчивостью и в зоне гипергенеза трансформируются в монтмориллонит.

Структура монтмориллонита состоит из одного октаэдрического алюмокислородного (алюмо-кислородно-гидроксильного) слоя, заключённого между двумя тетраэдрическими кремнекислородными слоями, вершины которых повёрнуты к внутреннему слою. Верхние и нижние плоскости элементарных пакетов монтмориллонита покрыты атомами кислорода, поэтому связь между пакетами слабая (действуют лишь ван-дер-ваальсовы или межмолекулярные силы). Молекулы воды или других полярных жидкостей могут свободно проникать между пакетами монтмориллонита и раздвигать их (рис. 1.6, 1.7).

рилонита покрыты атомами кислорода, поэтому связь между пакетами слабая (действуют лишь ван-дер-ваальсовы или межмолекулярные силы). Молекулы воды или других полярных жидкостей могут свободно проникать между пакетами монтмориллонита и раздвигать их (рис. 1.6, 1.7).

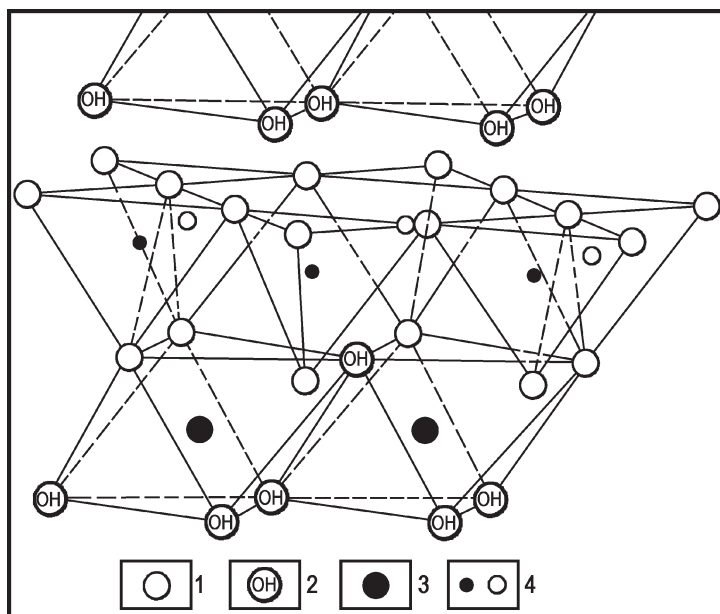


Рис. 1.5. Схематическая объёмная структура каолинита [Горбунов 1974]

1 — кислород, 2 — гидроксил, 3 — алюминий, 4 — кремний

Рис. 1.6. Схема кристаллической решётки монтмориллонита

Характерной особенностью монтмориллонита является присутствие в кристаллической решётке оснований, в частности, магния, изоморфно заместивших в процессе осадконакопления часть кремния и алюминия. В связи с этим возникла ненасыщенная валентность, т.е. созданся избыточный отрицательный заряд в решётке.

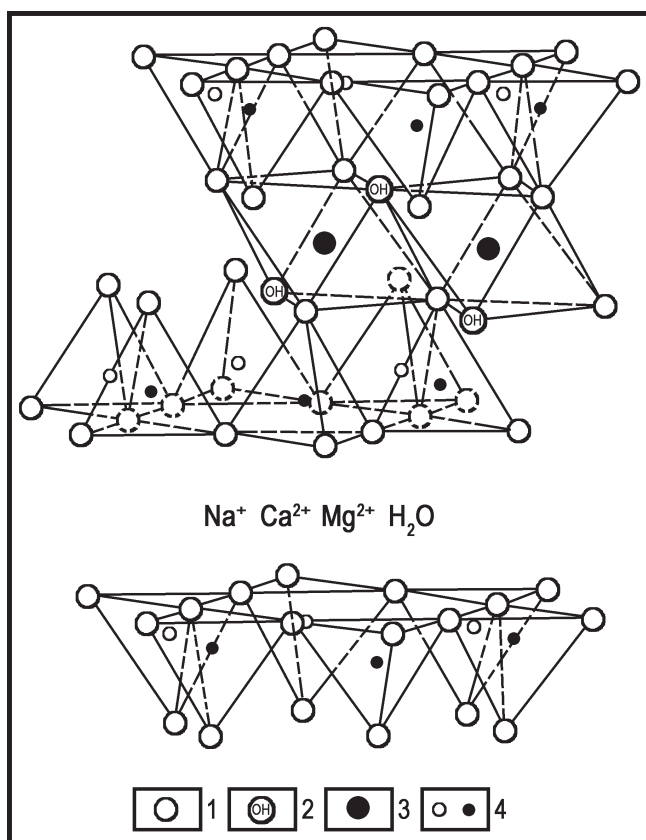
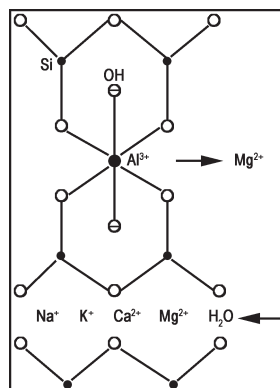


Рис. 1.7. Схематическая объёмная структура монтмориллонита [Горбунов 1974]

1 — кислород; 2 — гидроксил; 3 — алюминий, железо, магний; 4 — кремний, иногда алюминий

Монтмориллонит обладает свойством внутрикристаллического набухания, в результате чего межслоевое (базальное) расстояние изменяется в широких пределах — от нескольких до 15–20 нм. Межслоевое пространство минерала заполнено молекулами воды и обменными ионами. Среди них главную роль играют натрий и кальций, которые определяют формирование соответственно натриевых и кальциевых монтмориллонитов (рис. 1.8).

Однако находящиеся в межпакетном пространстве кальций и натрий полностью не компенсируют отрицательный заряд кристаллической решётки минерала, так как отрицательный потенциал октаэдрических слоёв в значительной степени экранирован наружными тетраэдрическими

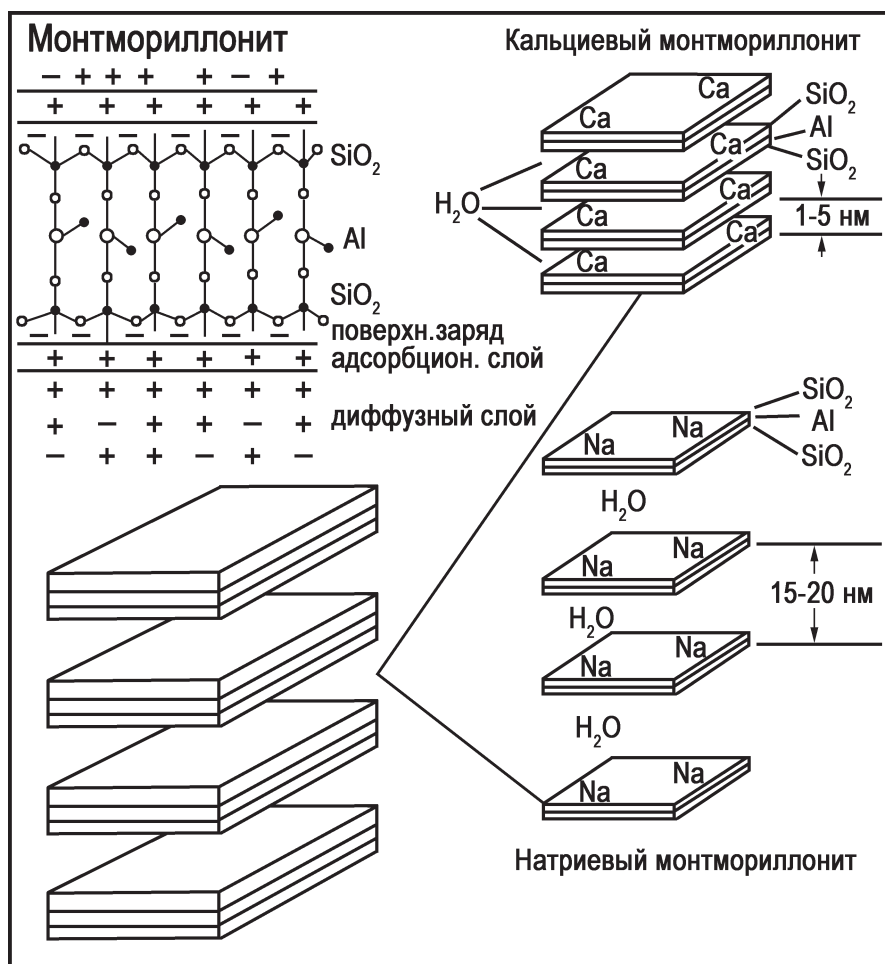


Рис. 1.8. Схема строения кальциевого и натриевого монтмориллонита

слоями. Поэтому базальные поверхности монтмориллонита заряжены отрицательно (дефицит заряда составляет 0,41).

Размер межслоевого пространства, заполненного водой, определяется составом и количеством катионов. Двухвалентные катионы (кальций и магний) увеличивают силу притяжения между пакетами, тем самым уменьшают количество воды, которое может в них адсорбироваться. В то же время одновалентные катионы (натрий и калий) вызывают меньшую силу притяжения и позволяют большему количеству воды адсорбироваться между пластинами. Поэтому кальциевый монтмориллонит хуже диспергируется и набухает, чем натриевый. Гидрофильность монтмориллонита вызвана не только структурными особенностями минерала (подвижной кристаллической решёткой), но и его высокой дисперсностью. Содержание коллоидной фракции (10^{-4} – 10^{-6} мм) достигает 50%.

Находящиеся в межпакетном пространстве Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} являются обменными ионами. Они способны к эквивалентному обратимому межфазовому обмену с катионами, находящимися в растворе.

Образование *Na*- и *Ca*-монтмориллонитов определяется палео-географическими условиями седиментации. В талассогенных бассейнах с солёными и рассольными водами *Cl*-*Na* состава на глинистых частицах закрепляются натрий и калий, а в континентальных пресноводных на них осаждаются щёлочноземельные элементы — кальций и магний.

Среди глинистых минералов монтмориллонит имеет наиболее высокую дисперсность и удельную поверхность, достигающую 800–840 м²/г, причём на долю внешних плоскостей и сколов приходится только 6–17%. Примерно столько же на них находится и обменных катионов.

Гидрослюдистые минералы представлены гидромусковитом, гидробиотитом, глауконитом, иллитом и др. Структурная формула иллита (в зарубежной литературе называемого гидрослюдой) — $[K_2Al_4(Si_{8-4}Al_4)O_{20}(OH)_4]$. Кристаллическая решётка гидрослюды подобна монтмориллониту, но имеет большее число изоморфных замещений (рис. 1.9). За счёт этого в решётке гидрослюд присутствуют ионы двух- и трёхвалентного железа, магния и марганца.

Толщина межслоевых промежутков слюд составляет ~0,3 нм. В них находятся молекулы воды, а также межслоевые катионы — калий и изоморфно замещающие его

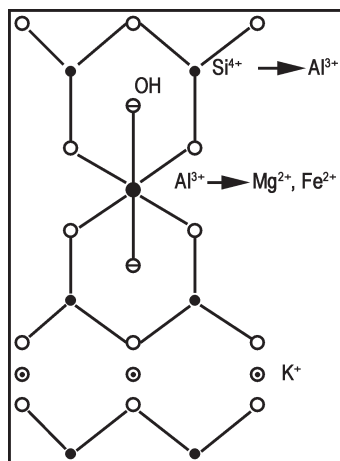


Рис. 1.9. Схема кристаллической решётки гидрослюды

натрий, кальций и магний. По сравнению с каолинитом гидрослюда являются более высокодисперсными минералами, обладающими повышенными (но весьма непостоянными) обменными свойствами. Величина удельной поверхности их варьирует от 65 до 100 м²/г.

Между элементарными пакетами монтмориллонита связь слабая, поскольку базальные поверхности покрыты атомами кислорода и между ними действуют лишь молекулярные силы; пакеты гидрослюда фиксируются между собой катионами калия, входящими в межпакетное пространство, а пакеты каолинита связаны довольно прочной водородной связью типа *O—H*.

Монтмориллонитовым и гидрослюдистым глинам, в отличие от каолинитовых, как указывалось, свойственны явления гетеровалентного изоморфизма, при которых ионы с меньшим зарядом замещают в кристаллической решётке ионы с большим зарядом: в тетраэдрических сетках $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, в октаэдрических $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, $Li^{+} \rightarrow Mg^{2+}$ и др. Это ведёт к нарушению электронейтральности структуры, появлению в ней некомпенсированных отрицательных зарядов, нейтрализуемых катионами-компенсаторами, находящимися на базальных поверхностях, боковых сколах и межслоевых пространствах. Количество их прямо зависит от величины удельной поверхности и электрического заряда.

Последняя, по данным В.И. Осипова с соавторами [1989], растёт в ряду «пирофиллит (0,05) — монтмориллонит (0,48) — нонтронит (0,53) — смешанослойные монтмориллонит-гидрослюдистые минералы (0,69) — гидрослюда (0,84) — глауконит (0,89) — мусковит (1,15)». Между удельной поверхностью (S_0), величина которой определяется количеством набухающих межслоевых промежутков, и структурным зарядом (E) существует сложная связь (рис. 1.10).

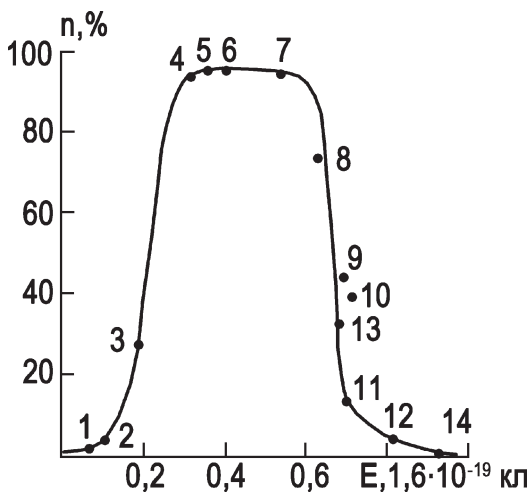


Рис. 1.10. Зависимость числа набухающих межслоевых промежутков (n) у Na -форм диоктаэдрических слоистых силикатов со слоями типа 2:1 от величины структурного заряда (E) на $\frac{1}{2}$ ячейки [Осипов и др., 1989]

1 — пирофиллит; 2—4 — асканит (2, 3 — модифицированный, 4 — природный); 5, 6 — монтмориллонит; 7 — нонтронит; 8—12 — гидрослюда (8, 9 — модифицированная, 10—12 — природная); 13, 14 — мусковит (13 — модифицированный, 14 — природный)

При величине E 0,3–0,6 количество набухающих промежутков достигает максимума (100% у природных монтмориллонита и асканита). Уменьшение плотности заряда от 0,3 до 0,12, равно как и увеличение её от 0,6 до 0,8, сопровождается резким снижением количества набухающих элементов в смешанослойных комплексах «монтмориллонит – пиррофиллит» и «монтмориллонит – гидрослюда». В случае, когда $0,8 > E > 0,12$, развиты не набухающие структуры типа мусковита и пиррофиллита.

Важно отметить, что, несмотря на более высокую плотность компенсирующих катионов у гидрослюда (в 1,5–2 раза), обменная ёмкость её в несколько раз ниже, чем у монтмориллонита. Это кажущееся противоречие, как считают названные выше авторы, объясняется тем, что у гидрослюды в ионном обмене не участвуют жёстко закреплённые межслоевые катионы, а также меньшей мобильностью катионов внешних поверхностей гидрослюды по сравнению с монтмориллонитами.

Отрицательный заряд глинистых частиц, по мнению Э.Г. Дегенса [1967], вызван не только явлениями изоморфизма, но и появлением ненасыщенных валентностей, образованных оборванными связями на их поверхностях и сколах.

Семейство глинистых минералов, имеющих структуру типа 2:2, представлено хлоритами. Они состоят из пакетов положительно заряженных гидрослюдистых слоёв и несущих отрицательный заряд бруситовых, жёстко соединённых между собой. Это обстоятельство, а также относительно низкая дисперсность определяют невысокие ионообменные свойства минералов.

Смешанослойные минералы в глинистых породах развиты наиболее широко. Они состоят из чередующихся неразбухающих и разбухающих пакетов. Среди них преобладают монтмориллонит-гидрослюдистые образования, встречаются монтмориллонит-вермикулитовые, хлорит-монтмориллонитовые, хлорит-гидрослюдистые и др.

В процессе седиментогенеза и литогенеза, включающего диагенез, катагенез и метагенез, глинистые осадки проходят последовательно стадии илов, собственно глин, аргиллитов, глинистых сланцев, филлитов и кристаллических сланцев. При этом наблюдается снижение их пористости (от 70–90% у поверхности до 1–10% на глубине 3–5 км), выделение свободной и физически связанной (адсорбированной и межслоевой) воды, изменение структуры и состава глинистых минералов. Динамика этого процесса, на примере монтмориллонита, по данным Пауэрса [Powers, 1959, 1967], Перри и Хауера [Perry, Hower, 1972], следующая.

В интервале глубин от поверхности до 0,7–1 км, соответствующем зоне протокатагенеза, из геохимически стабильного в зоне гипергенеза монтмориллонита удаляется главным образом свободная вода за счёт уменьшения пористости глин от 80 до 30%. На стадии мезокатагенеза по мере погружения пород на глубину 2,0–2,7 км с ростом геостатической

нагрузки и T (до 110°C) около 65% монтмориллонитовых слоёв трансформируется в гидрослюда (иллит), т. е. возникают монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования. Количество связанной воды в породе снижается до 10%. Здесь наиболее интенсивно протекает процесс аутигенного образования слоистых глинистых минералов: железистых и магнезиально-железистых хлоритов, каолинита, глауконита. В ниже лежащей зоне апокатагенеза (до глубины 3,5 км и более) оставшиеся 35% монтмориллонитовых слоёв переходят в иллит и более простые минералы и полностью утрачивается межслоевая вода. Глины превращаются в аргиллиты со свойственными им турбулентной и ламинарной микроструктурой, низкой пористостью (<5–10%).

Процесс гидрослюдизации монтмориллонита, реализуемый в бассейнах с мощным осадочным чехлом, судя по многочисленным литературным данным, значительная часть которых обобщена в монографии А.А. Махнача [1989], имеет наибольшее литолого-минералогическое и гидрогеологическое значение. Глубина его проявления в первую очередь определяется геотермическим режимом недр, а также зависит от барических и гидрогеодинамических условий, литологии, возраста пород и других факторов. Поэтому она существенно изменяется в пределах отдельных структур. Так, в мезозое Прикаспийской впадины интенсивная гидрослюдизация происходит на глубине 1600 м [Прошляков, 1974], палеогене Терско-Кумской впадины — 3700 м [Холодов, 1983], девоне Припятского прогиба — 3000–3200 м [Махнач, 1989], палеогене Мексиканского бассейна — 1400–2700 м [Boles, Franks, 1979; Burst, 1969; Powers, 1959, 1967]. Соответственно T начала гидрослюдизации монтмориллонита составляет $70\text{--}140^{\circ}\text{C}$ и выше. Н.А. Минский [1975] определил среднюю глубину проявления этого процесса в седиментационных бассейнах платформ в 1 км.

Характер трансформации глинистых минералов нижнего мела Западно-Сибирской плиты с глубиной показан на рисунке 1.11. Как видно, наиболее существенные изменения в соотношениях между разбухающими и неразбухающими минералами произошли в интервале 1700–2100 м, на границе зон мезо- и апокатагенеза.

На литолого-геохимическую значимость структурных преобразований глинистых минералов по мере их погружения из зоны диагенеза в зону катагенеза указывали многие литологи (А.Д. Коссовская, Д.Д. Конюхов, А.Д. Котельников, В.Н. Холодов и др.). Эти изменения на различных PT -уровнях зоны катагенеза заключаются в формировании смешанослойных образований, переходе каолинита в диксит, глауконита в хлорит и гидрослюда, хлоритов железистых в магнезиальные и пр. На стадии метагенеза с превращением глин в рассланцованные аргиллиты и сланцы широко развиты процессы серицитизации и мусковитизации. В Волго-Уральском бассейне они характерны для позднепротерозойских образований, залегающих на глубине 3–5 км.

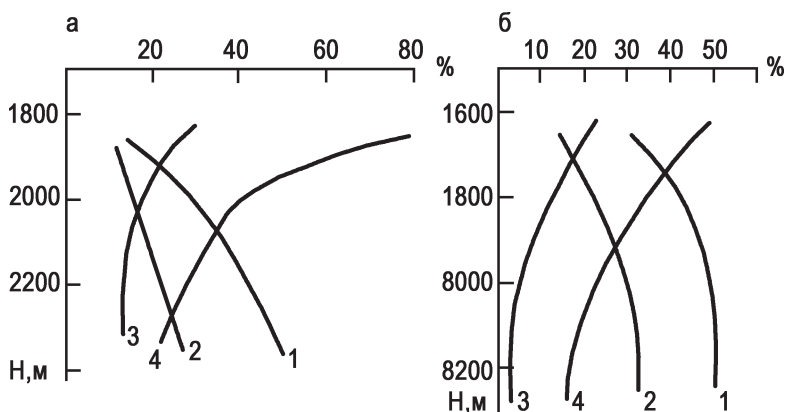


Рис. 1.11. Изменение с глубиной состава пелитовой фракции глинистых пород неоконма Сургутского (а) и Нижневартковского (б) сводов Западной Сибири [Лебедева, Черников, 1969]

1 — гидрослюда, 2 — хлорит, 3 — каолинит, 4 — разбухающие фазы смешанослойных минералов

Общее количество плёночной и межслоевой воды, выделяемой при трансформации монтмориллонита в гидрослюда и хлорит, достигает 10–15%, т. е. 230–250 кг на 1 м³ исходного объёма [Hiltabrand, 1970; Burst, 1969 и др.].

1.2. Двойной электрический слой

Ионообменные свойства глинистых минералов зависят от их вещественного состава и структуры, дисперсности и заряда частиц, *РТ* обстановки и пр. Важнейшей особенностью глин является гидратация, ведущая к появлению физически связанной воды и формированию двойного электрического слоя, определяющего энергетическое состояние частиц. Его природа освещена в работах Г. Гуи, О. Штерна, Е.М. Сергеева и др. Слой состоит из заряженной поверхности (каркаса) глинистых частиц и облака окружающих её противоионов (рис. 1.12). Отрицательный заряд на поверхности твёрдой фазы, обусловленный, как указывалось, гетеровалентными замещениями в структуре минерала, уравнивается избыточной концентрацией катионов в растворе близ поверхности раздела фаз.

Двойной электрический слой неоднороден по своей структуре. Согласно современной теории двойного электрического слоя, учитывающей размеры и свойства ионов, он состоит из слоя жёстко связанных с каркасом фиксированных катионов, удерживаемых отрицательно заряженной поверхностью твёрдой фазы (адсорбционный слой, или слой Штерна),

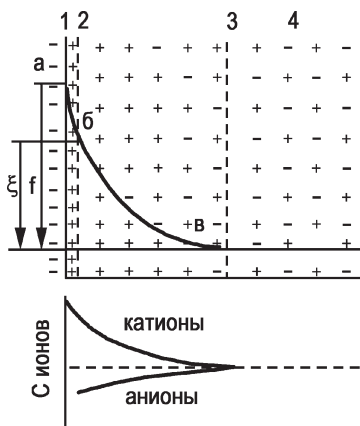


Рис. 1.12. Схема двойного электрического слоя [Драйвер, 1985]

1 — поверхность твердой фазы; 2 — граница адсорбционного слоя (плоскость скольжения); 3 — граница диффузного слоя; 4 — раствор; а б — падение потенциала в адсорбционном и диффузном слоях; f — термодинамический потенциал на границе «минерал — вода»; ξ — электрокинетический потенциал на границе адсорбционного и диффузных слоев

и диффузного слоя, компенсирующего вместе с адсорбционным слоем поверхностный заряд. Диффузный слой (называемый слоем Гуи) включает подвижные ионы, отошедшие от глинистой частицы в результате гидратации под влиянием теплового движения. В пределах этого слоя концентрация катионов, не сбалансированных анионами, и величина электрокинетического потенциала ξ уменьшается по мере удаления от границы слоя Штерна.

Распределение противоионов адсорбционного и диффузного слоев определяется двумя противоположно направленными силами: электростатическим и адсорбционным притяжениями, удерживающими противоионы у поверхности, с одной стороны, и диффузией этих ионов, выравнивающей их концентрации в поверхностном слое и объеме — с другой. В результате устанавливается равновесное распределение зарядов с убывающей плотностью в направлении от поверхности частиц. Адсорбционный слой, в который входят потенциалопределяющие ионы и прочно связанные противоионы, обычно неподвижен и перемещается вместе с ядром.

Между диффузным и неподвижными слоями катионов существует динамическое равновесие: одни катионы переходят из неподвижного слоя в диффузный, другие возвращаются из диффузного в неподвижный. Граница (плоскость) скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз. Предполагается, что плоскость скольжения разделяет адсорбционную и диффузную части двойного слоя или несколько смещена в жидкую фазу, оставляя часть противоионов диффузного слоя в неподвижном слое жидкости.

Толщина диффузного слоя (D) определяется из уравнения [Сергеев и др., 1985]:

$$D = \sqrt{\frac{E \cdot K \cdot T}{8\pi \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot h_0}},$$

где E — диэлектрическая постоянная раствора;

T — температура, K ;

K — постоянная Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К);

Z — валентность иона;

e — заряд электрона (16×10^{-20} Кл);

h_0 — концентрация электролита в растворе.

Важнейшей особенностью поведения глин в водных растворах служит их способность к гидратации (присоединению воды), набуханию и диспергированию (дезинтеграции). При гидратации и диспергировании глины в воде частицы, на которые она распадается, приобретают определённое строение, называемое, по терминологии Нагели — Дюкло, мицеллой (рис. 1.13).

Мицелла представляет собой элементарную коллоидную глинистую частицу. Это — наименьшее количество глинистого вещества, способного к самостоятельному существованию. Внутренняя часть мицеллы, включающая в себя ядро с двумя слоями неподвижных ионов, называется гранулой. Вокруг гранулы располагается третий слой также положительно заряженных ионов, но имеющих очень слабую связь с ядром.

Параметры диффузного слоя определяют структуру и свойства глинистых минералов, в том числе характер обменных процессов, протекающих между ионами двойного электрического слоя, с одной стороны, и ионами раствора — с другой. Как показано Дж. Дривером [1985], поверхностный заряд каркаса алюмосиликатов (а у сложных алюмосиликатов — и поверхности межпакетных пространств), содержащих гидроксильные группы, контролируется величиной pH раствора. В щелочной среде поверхность глинистых частиц (базисов и сколов) заряжена отрицательно, её анионообменная ёмкость близка к нулю, а катионообменная тем выше, чем больше величина pH . С уменьшением последней в кислых растворах катионообменные свойства алюмосиликатов снижаются, а анионообменные, напротив, возрастают в связи с тем, что поверхность боковых сколов постепенно заряжается положительно [van Olphen, 1977]. Величина pH , при которой общий

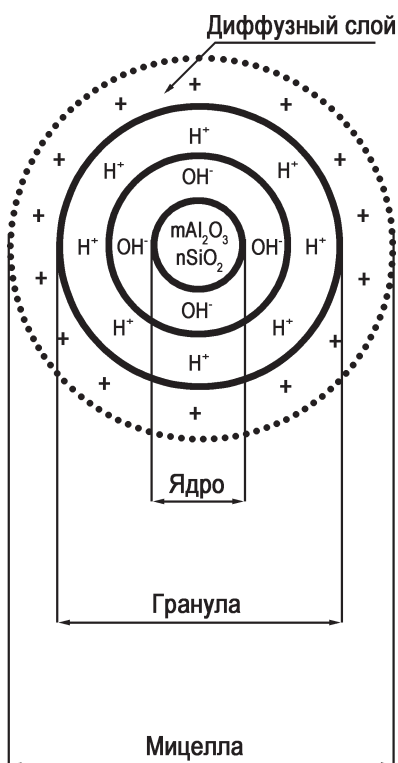


Рис. 1.13. Строение мицеллы

заряд поверхности равен нулю (изоэлектрическая точка), для глинистых минералов групп каолинита и монтмориллонита составляет 2,5–3,5. Поэтому в конкретных кислотно-щелочных условиях подземной гидросферы, характеризующейся в большинстве случаев значениями pH , находящимися в рамках 6,0–8,5, совершается главным образом катионный, а не анионный обмен.

Считается, что адсорбция анионов из раствора может происходить в латеритных корах выветривания, образующихся в областях тропического пояса. Однако литолого-гидрогеохимическая активность этого процесса в связи с преимущественно каолинитовым составом образующихся продуктов, надо полагать, весьма низкая. Не исключается анионный обмен и в глинистых корах выветривания, сопровождающих окисляющиеся сульфидные месторождения. Величина pH вод в их пределах нередко снижается до 3–2. По всей вероятности, анионообменные явления между водой и породой в природной обстановке имеют весьма ограниченное развитие. Литолого-гидрогеохимические последствия их изучены слабо.

1.3. Обменно-адсорбционные свойства пород. Кинетика процессов.

Механизм процесса обменной адсорбции, в гидрогеохимической литературе часто называемого «катионным обменом», заключается в эквивалентном стехиометрическом замещении ионами свободного раствора ионов двойного электрического слоя, в результате чего последние переходят в раствор. В природных условиях, когда ионообменная система содержит два типа обменивающихся ионов, она характеризуется четырьмя равновесными концентрациями (для каждого иона в растворе и в породе-ионите). Все задачи решаются на основе системы четырёх уравнений: баланса, изотермы ионного обмена, эквивалентности обмена и электронейтральности. В случае обмена однозарядных ионов справедливо уравнение:

$$a = \frac{K \cdot a_0 \cdot C}{[C_0 + (K - 1) \cdot C]}$$

где a — равновесная концентрация иона в твёрдой фазе;

a_0 — обменная ёмкость породы;

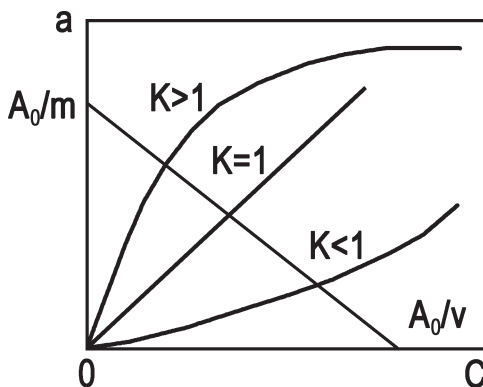
C_0 — концентрация раствора.

Это уравнение иллюстрирует связь вида изотермы со значением константы равновесия K (рис. 1.14).

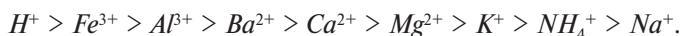
Среди целого ряда физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, определяющих интенсивность и направленность ионообменных процессов между водой и породой (PT -параметры, pH водной среды, величина удельной активной поверхности породообразующих минералов,

Рис. 1.14. Изотермы ионного обмена для систем с различными значениями констант равновесия

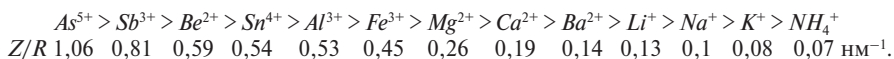
A_0 — исходное количество вещества, m — масса раствора, V — объём раствора



динамика подземных вод и др.), главными являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов и их концентрация в растворе и ПК пород. Теоретическими и экспериментальными исследованиями установлено, что энергия поглощения катионов снижается с уменьшением их валентности, а для равнозарядных ионов — с сокращением атомного радиуса, т. е. с ростом энергии гидратации. Для наиболее распространённых в природных водах элементов адсорбционный ряд, по К.К. Гедройцу [1975], имеет следующий вид:



Последовательность расположения катионов в этом ряду проверялась и уточнялась многими исследователями. Одной из работ в этой области является статья Н.В. Аборенко [1985], в которой на основании расчёта ионных потенциалов элементов, представляющих частное от деления заряда иона (Z) на его радиус (R), и проведённых экспериментов катионы расположены следующим образом:



Особую роль в обменно-адсорбционных явлениях играет ион водорода, энергия поглощения которого выше не только одновалентных, но и двух-, трёхвалентных катионов. Поэтому он, прочно закрепляясь на обменных позициях, препятствует вхождению в ПК других катионов раствора.

Доказано, что наиболее высокими обменно-адсорбционными свойствами¹ обладают высокодисперсные (глинистые) породы с размером частиц менее 10^{-3} мм, а также минеральные и органические коллоиды (частицы размером 10^{-4} – 10^{-6} мм), обладающие огромной удельной поверхностью ($10n$ – $100n$ м²/г). Поэтому максимальный гидрогеохимический эффект обменно-адсорбци-

¹ Показателем обменной способности глин является ёмкость поглощения, которая характеризуется количеством обменных катионов в молях, содержащихся в 100 г сухой породы.

онные процессы имеют в пористых терригенных существенно глинистых отложениях, ПК которых является основнымместилищем обменных катионов. *Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется их двумя главными особенностями, связанными с составом и структурой: удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей* [Сергеев и др., 1971; Челищев, 1973].

Алюмосиликаты групп хлорита, галлуазита и каолинита (кроме каолинита в неё входят накрит и диккит) имеют жёсткую кристаллическую решётку типа 1:1 с небольшим межслоевым расстоянием (~0,7 нм), что препятствует внедрению гидратированных катионов в межpacketные пространства их структуры. Вследствие этого каолинит очень слабо набухает и трудно диспергируется, а межpacketные промежутки минерала не участвуют в ионном обмене. Слабо участвуют в нём и базальные поверхности. В силу этих обстоятельств адсорбционные процессы протекают главным образом на боковых сколах решётки, где локализуется основная масса обменных катионов (до 10 ммоль/100 г), компенсирующих оборванные валентные связи октаэдрических слоёв ($Si-O-Si$, $OH-Al-OH$). Явления изоморфного замещения, создающие некомпенсированные электрические заряды, не свойственны минералам группы каолинита. Удельная поверхность их, доступная для взаимодействия с раствором, составляет 8–20 м²/г, а ёмкость ПК — 3–15 ммоль/100 г.

В противоположность каолиниту трёхслойные (2:1) глинистые минералы группы смектитов (монтмориллонит, бентонит, бейделлит, нонтронит, соконит, сапонит), отличающиеся меньшей силой ионной связи между packetами, сильно диспергируются и обладают свойством внутрикристаллического набухания. Они имеют подвижную кристаллическую решётку с размером межслоевых расстояний от 1–5 нм (для Са-монтмориллонита) до 15–20 нм (для Na-монтмориллонита). В связи с этим, а также благодаря наличию в структуре минералов группы смектитов некомпенсированных зарядов, вызванных явлениями гетеровалентного изоморфизма ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ — в тетраэдрических сетках, $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ — в октаэдрических), сорбция катионов из раствора происходит не только на сколах и базальных поверхностях, но и в межслоевых пространствах. Именно в них и размещается основная масса (до 80%) адсорбированных катионов; остальные 20% ионов находятся на механически обломанных краях (рёбрах) кристаллов монтмориллонита, которые имеют форму тонких плоских пластинок, напоминающих чешуйки слюды.

Удельная поверхность смектитовых минералов достигает огромной величины (600–800 м²/г). Общая ёмкость обменного комплекса монтмориллонита составляет 80–150 ммоль/100 г, т.е. в 100 г сухой глины содержится (4,8–9)×10²² обменных катионов.

Гидрослюды по обменно-адсорбционным свойствам занимают промежуточное положение между минералами групп каолинита и смектитов:

удельная поверхность их — 30–180 м²/г, ёмкость ПК — 10–40 ммоль/100 г. Структура гидрослюд близка к таковой монтмориллонита. Однако у гидрослюда заряд располагается близко к поверхности структурного слоя и приходится на элементарную ячейку. Благодаря этим особенностям соседние слои в гидрослюдах прочно связаны межслоевыми катионами за счёт ионных сил, и полярные молекулы не могут проникнуть между ними и вызвать расширение решётки. Поэтому гидрослюды имеют ненабухающую кристаллическую решётку типа 2:1, в которую не способны проникнуть молекулы воды. В структуре гидрослюда широко развиты гетеровалентные замещения, вследствие чего боковые сколы приобретают отрицательный заряд. Поэтому основными активными поверхностями гидрослюдистых минералов, способными к ионообменному взаимодействию с водой, являются разорванные связи краевых частей кристаллов и их внешние базальные плоскости.

Таким образом, в ряду глинистых минералов «каолинит — гидрослюда — монтмориллонит» одновременно с ростом удельной поверхности (от 40 до 800 м²/г) происходит увеличение ёмкости поглощения — от 1–5 до 150–200 ммоль/100 г (табл. 1.1, рис. 1.15).

Таблица 1.1

Ёмкость ПК глинистых минералов

Название минерала	Ёмкость ПК, ммоль/100 г
Монтмориллонит	80–150
Вермикулит	120–200
Гидрослюда	10–40
Каолинит	1–10
Хлорит	< 10

Состав поглощённых осадочными породами катионов в первую очередь определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому признаку выделяют два основных типа ПК — «морской» и «континентальный», в первом из которых преобладают натрий и калий

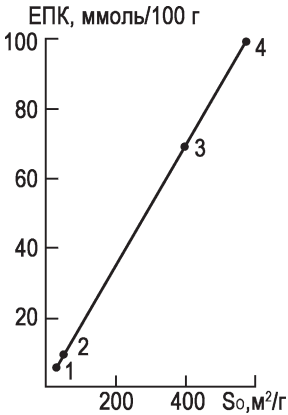


Рис. 1.15. Зависимость ёмкости ПК от величины удельной поверхности минерала [Злочевская и др., 1986]

1 — каолинит, 2 — гидрослюда, 3 — Са-монтмориллонит, 4 — Na-монтмориллонит

$((rNa+rK)>rCa)$, а во втором — кальций ($rCa>(rNa+rK)$). При смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные седиментационными (талассогенными) растворами генетически чуждых им инфильтрационных (метеогенных) вод, *обменно-адсорбционные процессы в общем случае идут в направлении насыщения ПК катионами с высокой энергией поглощения (кальцием, магнием) и накопления в растворе ионов с меньшей адсорбционной активностью (натрия, калия).*

Вместе с тем ионообменные явления в соответствии с принципом электронейтральности системы «твёрдая фаза — раствор» подчиняются закону действующих масс, вследствие чего носят обратимый характер. Поэтому если в равновесном с ПК растворе увеличивается концентрация Na , то он способен вытеснить из ПК часть адсорбированного Ca .

Процессы ионного обмена, как правило, ведут к установлению термодинамического равновесия в системе «вода — порода». Они включают несколько последовательных стадий: перемещение сорбируемого иона из раствора к поверхности сорбента и отчасти внутри последнего, собственно ионный обмен между твёрдой и жидкой фазами, миграция вытесняемого сорбированного иона от поверхности ионообменника в раствор. Важно подчеркнуть большую скорость протекания обменно-адсорбционных взаимодействий. Это — один из наиболее быстропротекающих процессов в гетерогенной системе «вода — терригенная порода».

Экспериментальные данные свидетельствуют, что в суспензии равновесие между катионами, находящимися в поглощённом и гидратированном состояниях, достигается через очень короткий промежуток времени, исчисляемый минутами [Гедройц, 1975; Попов и др., 1992]. Поэтому при оценке гидрогеохимической значимости ионного обмена между твёрдой и жидкой фазами в различных гидродинамических обстановках гидростратисферы, в частности в зонах весьма затруднённого водообмена и тем более застойного режима, нет никакой необходимости привлекать фактор геологического времени.

В природных условиях кинетика обменной адсорбции в значительной степени контролируется процессами конвективно-диффузионного переноса растворённого вещества к поверхности ионообменника и вывода продуктов реакции из литолого-гидрогеохимической системы, т. е. гидрогеодинамической ситуацией в области взаимодействия твёрдого и жидкого компонентов. Тем самым будет поддерживаться неравновесный характер системы за счёт градиентов концентраций катионов, как в самом растворе, так и между раствором и двойным электрическим слоем глинистых минералов. Из этого следует, что *гидрогеодинамически подвижные системы земной коры, открытые для обмена веществом и энергией с внешней средой, наиболее благоприятны для протекания обменно-адсорбционных процессов в глинистых породах и метаморфизации заключённых в них под-земных вод.*

При оценке гидрогеохимического эффекта катионно-обменных процессов также следует иметь в виду, что адсорбция является преимущественно поверхностным явлением и поэтому наиболее полно реализуется в пористой терригенной среде, являющейся основным носителем обменно-адсорбционных свойств в подземной гидросфере. В случае же трещинных коллекторов ионный обмен в связи с ограниченной поверхностью раздела твёрдой и жидкой фаз, как правило, не оказывает существенного влияния на состав подземных вод. Однако когда порода разбита густой сетью микротрещин, служащих каналами миграции гравитационных вод, роль ионного обмена в метаморфизации их состава может значительно усиливаться.

Ёмкость ПК глинистых минералов зависит не только от их удельной поверхности и кристаллохимических особенностей, но, как указывалось, и от $pH-Eh$ и PT -условий подземной гидросферы. В осадочных бассейнах с ростом T и P с глубиной, сопровождающимся снижением величин pH и Eh водной среды, уплотнением и литификацией пород, ёмкость их ПК, как правило, неуклонно уменьшается.

В конечном итоге масса катионов, которые могут потенциально поступить из ПК в подземные воды, регламентируется ёмкостью ПК и пористостью терригенной породы, а также гидрогеодинамическим фактором. Влияние ёмкостных свойств твёрдой фазы на состав подземных вод очевидно: этот фактор в ионообменной концепции является основополагающим. Не столь ясен вопрос, касающийся количественной оценки роли пористости (n) в метаморфизации подземных вод. Это связано с тем, что увеличение степени дисперсности осадочных пород ведёт одновременно к росту как ёмкости их ПК, так и поровой пустотности. Поэтому в ряду «песок — алевроит — глина» ёмкость ПК увеличивается от 5 до 100 ммоль/100 г, а n от 20 до 80%.

Возьмём два крайних члена этого ряда. Предположим, что в обводнённых песках с ёмкостью ПК $C_1 = 20$ ммоль/100 г, $n_1 = 25\%$ и глинах с ёмкостью ПК $C_2 = 100$ ммоль/100 г, пористостью $n_2 = 70\%$ происходит «завершённый» катионный обмен, при котором все адсорбированные ионы переходят в раствор. При плотности песков $\rho_1 = 2,65$ г/см³ и глиен $\rho_2 = 2,75$ г/см³ общий объём 100 г породы (включая поры) будет равен в первом случае $V_1 = 50,3$ см³, а во втором $V_2 = 121,2$ см³, объём пор соответственно — $V'_1 = 12,6$ см³ и $V'_2 = 84,9$ см³. Исходя из этого, максимальное количество адсорбированных ионов, которое может поступить из ПК в поровый раствор, составит для песков $C'_1 = 20$ ммоль/12,6 см³, для глиен $C'_2 = 100$ ммоль/84,9 см³, или в расчёте на 1 л раствора — $C'_1 = 1587$ и $C'_2 = 1179$ ммоль. Такое количество адсорбированных ионов в растворе будет обеспечено массой песка $m_1 = 7,9$ кг и массой глины $m_2 = 1,2$ кг.

Как видно, метаморфизирующий эффект обменной адсорбции в песках существенно выше, чем в глинах, несмотря на то, что ёмкость ПК глиен в 5 раз больше, чем песка.

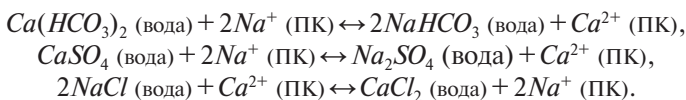
Роль ионообменных процессов в метаморфизации катионного состава воды для пород с одинаковой ёмкостью ПК, но различной пористостью может быть проиллюстрирована на следующем примере. Допустим, показатели песков C_1 и ρ_1 те же, что и в первом примере, но их n изменяется в пределах 25–50%. При $n_1 = 25\%$ масса ионов адсорбционного происхождения в растворе составит, как было показано, 1587 ммоль/л. Если же пористость песков увеличится до $n_2 = 50\%$, то количество вытесненных из ПК катионов снизится до 530 ммоль/л.

Результаты приведённых расчётов свидетельствуют, что *пористость пород может явиться не менее значимым фактором метаморфизации состава вод, чем ёмкостные свойства ПК*. В любом случае увеличение объёма обводнённых пор при неизменной ёмкости ПК неизбежно должно сопровождаться уменьшением массы поступающих в раствор адсорбированных ионов.

В реальных литолого-гидрогеохимических условиях осадочного чехла земной коры ($n = 5\text{--}70\%$, ёмкость ПК = 1–100 ммоль/100 г, $M_{\text{вод}} < 500$ г/л) *масса катионов адсорбционного происхождения в подземных водах может варьировать в широких пределах — от первых десятков до тысяч ммоль/л*. Ионообменные возможности осадочных пород с различной величиной пористости иллюстрируются на рисунке 1.16, базирующемся на эмпирических данных.

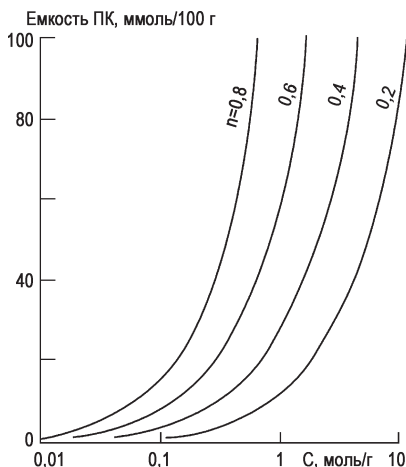
Всё вышеизложенное следует иметь в виду при оценке гидрогеохимического эффекта обменно-адсорбционных процессов в различных литологических и гидрогеодинамических ситуациях седиментационных бассейнов.

Чаше всего ионообменные адсорбционные реакции привлекаются для объяснения формирования содовых, сульфатных натриевых и хлор-кальциевых вод, которые, как правило, не могут образоваться за счёт прямой экстракции соответствующих солей ввиду их исключительно редкой встречаемости в осадочных породах:



Энергетическая сущность этих реакций, связанных с адсорбцией-десорбцией натрия и кальция, была оценена В.И. Лебедевым [1965]. По его расчётам, при вытеснении в раствор из ПК натрия расходуются 115,2 ккал, тогда как энергия гидратации составляет 103,6 ккал. Таким образом, положительный энергетический эффект десорбции натрия равен всего 11,6 ккал. На отрыв же адсорбированного кальция идёт 468,7 ккал, а на его гидратацию — 394,5 ккал (энергетический эффект составляет 74,2 ккал). Отсюда видно, что в случае $HCO_3\text{--}Na$ и $SO_4\text{--}Na$ вод свободной энергии выделяется много меньше, чем в случае $Cl\text{--}Ca$ вод. Поэтому энергетически наиболее

Рис. 1.16. Количество адсорбированных ионов C , поступающих в раствор в зависимости от ёмкости ПК и пористости n породы



выгодно протекание первой и второй реакций слева направо, а третьей — справа налево. Образующиеся при этом литолого-гидрогеохимические системы в природных условиях будут наиболее устойчивыми.

Согласно экспериментальным исследованиям [Капченко, 1972; Попов, 2004], с погружением терригенных осадков из зоны гипергенеза в зону катагенеза, сопровождающимся их уплотнением и литификацией, обменно-адсорбционные свойства пород резко снижаются. С уплотнением осадка и постепенным превращением его в горную породу, наряду с литолого-структурными изменениями, происходят существенные изменения в коллоидально-химических системах. Благодаря самопроизвольному старению коллоидов, породы из активных на глубине превращаются в химически пассивные.

Поэтому катионный обмен в глубоких частях стратисферы проявляется неизмеримо слабее, чем в верхних горизонтах. По мнению Е.В. Посохова [1977], причины этого следующие:

- 1) переход катионов из обменного состояния в необменное вследствие уплотнения, кристаллизации пород и старения коллоидов;
- 2) отсутствие каких-либо источников образования новых коллоидов, за исключением отдельных частных случаев;
- 3) литология водоносных горизонтов, представленных в основном либо плотными трещиноватыми породами, либо песчаными отложениями, в которых коллоидный комплекс очень беден;
- 4) кислая среда ($pH\ 3-5$), подавляющая процессы катионного обмена между водой и вмещающей породой.

Существует ряд зависимостей, отражающих соотношение между концентрациями катионов в ПК и растворе.

1. Уравнение Никольского:

$$K = \left(\frac{C_1}{X_1} \right)^{1/Z_1} \cdot \left(\frac{C_2}{X_2} \right)^{1/Z_2}$$

где X_1 и X_2 — концентрация ионов в ПК;

C_1 и C_2 — концентрация ионов в растворе;

K — константа ионообменной адсорбции.

2. Уравнение Гапона:

$$\frac{1}{XNa} = K \cdot \sqrt{\frac{C_{Ca} + 1}{C_{Na^{as}}}}$$

где S — ёмкость поглощения;
 a — коэффициент активности.

3. Уравнение Горбунова:

$$\frac{X_{Ca}}{X_{Na}} = K \frac{\sqrt{C_{Ca}}}{C_{Na}}$$

4. Уравнение Каратаева:

$$\frac{\sqrt{X_{Ca}}}{X_{Na}} = K \frac{C_{Ca}}{C_{Na}}$$

5. Уравнение Эриксона:

$$K = \frac{[Na]^2 \cdot (Ca) \cdot X}{(Na)^2 \cdot [Ca] \cdot [Na + 2Ca]}$$

Здесь в круглых скобках приведены количества обменивающихся ионов в ПК,
 в квадратных — активность ионов в растворе.

6. Уравнение Вэнслоу:

$$K = \frac{[Na]^2 \cdot (Ca)}{(Na)^2 \cdot [Ca] \cdot [Na + Ca]}$$

7. Уравнение Кришнамурту и Оверстирита:

$$K = \frac{[Na]^2 \cdot (Ca)}{(Na)^2 \cdot [Ca] \cdot [Na + 1,5Ca]}$$

8. Уравнение Болта:

$$\frac{X_1}{S + X_2} = C_1 \cdot \sqrt{C_2}$$

9. Уравнение Сердобольского:

$$X = \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \frac{f_1}{f_n}$$

где f_1 и f_n — коэффициенты активности растворов, по которым определялась
 ёмкость исследуемого раствора;

X — количество обменивающихся ионов;

a — количество ионов вытеснителя во взятом объёме;

b — количество навески препарата в опыте.

Как видно, одни авторы (Никольский, Гапон, Горбунов, Каратаев)
 механизм адсорбционного равновесия рассматривают исходя из закона

действующих масс, а другие (Эриксон, Вэнслоу, Болт, Кришнамурту и Оверстирит) — из теории двойного диффузного слоя или химических сил взаимодействия (Сердобольский). При этом в первом случае наблюдается разный подход к оценке валентности ионов, результатом чего являются операции с возведением в квадрат концентраций одновалентных ионов и извлечением квадратного корня из концентраций двухвалентных.

Ещё Н.И. Горбунов [1948], выполнивший оценку теоретических и экспериментальных констант равновесия, отмечал, что ни одно из уравнений не даёт полного совпадения расчётных и экспериментальных данных. Однако с помощью уравнений возможно выявление направленности обменно-адсорбционных процессов в растворах с различной M и ионной силой μ (от пресных вод с M 0,1–0,5 г/л и μ 0,005–0,1 до слаборассольных с M 30–50 г/л и μ 0,3–0,5). Данные различных авторов, касающиеся катионно-обменного равновесия на глинистых минералах с растворами разной ионной силы, свидетельствуют о постоянстве константы ионообменной адсорбции K в диапазоне μ 0,007–0,3.

Основываясь на уравнениях обменно-адсорбционного равновесия, А.Н. Бунеев [1956] определил и показал графически направленность метаморфизации воды при взаимодействии её с глинистыми породами. Им рассматривались два случая. В первом из них, в соответствии с рисунком 1.17, происходит обмен равновалентными щёлочноземельными катионами (кальцием и магнием), содержащимися в морской воде, и ПК глин:

$$\frac{XMg^{2+}}{XCa^{2+}} = K \frac{C_{Mg^{2+}}}{C_{Ca^{2+}}}$$

На оси абсцисс графика отложено отношение концентраций катионов в растворе, на оси ординат — адсорбированных породой. Тангенс φ (угол наклона линии регрессии OK к оси абсцисс) отражает величину константы равновесия K . Точки A и B отвечают соответственно отношению C_{Mg}/C_{Ca} в пресной и морской воде, A' и B' — отношению XMg/XCa в равновесном с этими водами ПК.

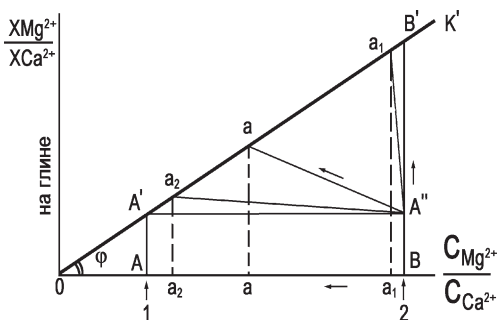


Рис. 1.17. Метаморфизация морской воды, взаимодействующей с глиной, при её концентрировании (направление обменно-адсорбционного процесса) [Бунеев, 1956]

1 — пресные воды суши; 2 — воды океана

При перенесении глины в морскую воду точка A' переходит в положение A'' , находящееся в неравновесном состоянии. В результате перераспределения катионов между раствором и твёрдой фазой по схеме Mg^{2+} (вода) + Ca^{2+} (ПК) \rightarrow Ca^{2+} (вода) + Mg^{2+} (ПК) отношение XMg^{2+}/XCa^{2+} будет возрастать, а $C_{Mg^{2+}}/C_{Ca^{2+}}$ уменьшаться за счёт сорбции магния и десорбции кальция. Установлению равновесия между катионами раствора и ПК будет соответствовать точка a . Положение её на прямой OK зависит от количественных соотношений масс воды и глины.

При малом количестве глины и большом морской воды (точка a_1) состав воды изменится незначительно, а состав адсорбированных катионов — весьма существенно. При обратном соотношении масс твёрдой и жидкой фаз (точка a_2) метаморфизация состава воды будет наиболее высокой. Предельная метаморфизация наступит при таком увеличении в ней содержания кальция и уменьшении магния, когда отношение $C_{Mg^{2+}}/C_{Ca^{2+}}$ станет равным (вернее, близким) отношению концентрации этих катионов в пресной воде. Как видно из приведённого выше уравнения и подтверждено экспериментами, направленность ионообменного взаимодействия не зависит от концентрации раствора.

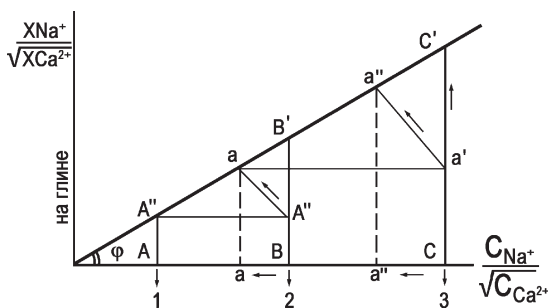
Принципиально иная ситуация наблюдается в случае участия в ионообменном процессе разновалентных катионов. В отражающем его уравнении Горбунова двухвалентный кальций (или магний) входит в подкоренные выражения, что имеет важные литолого-гидрогеохимические последствия, поскольку величина отношения $C_{Na^+}/\sqrt{C_{Ca^{2+}}}$ будет непостоянной при разбавлении или сгущении раствора. Так, если M морской воды возрастает в 5 раз, величина этого отношения увеличится в 2,3 раза ($5/\sqrt{5}$). Десятикратное концентрирование воды приведёт к росту отношения $C_{Na^+}/\sqrt{C_{Ca^{2+}}}$ в 3,2 раза ($10/\sqrt{10}$) и т. д. Поэтому при увеличении значения этого соотношения точка « B » на графике (рис. 1.18), отвечающая ионообменному равновесию между водой и глиной, до концентрирования переместится в положение « C », а точка « a » — соответственно в « a' ». Наступлению равновесия (точка « a'' ») будет способствовать процесс $2Na^+$ (вода) + Ca^{2+} (ПК) \rightarrow Ca^{2+} (вода) + $2Na^+$ (ПК), ведущий к увеличению $XNa^+/\sqrt{XCa^{2+}}$ и уменьшению $C_{Na^+}/\sqrt{C_{Ca^{2+}}}$. Разбавление морской воды вызовет её метаморфизацию в обратном направлении.

В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований А.Н. Бунеевым было сформулировано следующее важное положение о метаморфизации природных вод под влиянием обменно-адсорбционных процессов: «*Метаморфизация катионного состава природных вод, приходящих во взаимодействие с глинистыми веществами, направлена в сторону приближения катионных отношений в выражении $(C_1 \times Z_1)/(C_2 \times Z_2)$ с катионным отношением тех вод, в равновесии с которыми это глинистое вещество перед этим находилось*»¹.

¹ Z_1 и Z_2 — валентности ионов.

Рис. 1.18. Метаморфизация морской воды в ходе терригенного осадконакопления (направление обменно-адсорбционного процесса)

1 — пресные воды суши; 2 — морская вода нормальной солёности; 3 — концентрированная морская вода



Для понимания условий формирования состава подземных вод весьма важным также представляется ещё один из аспектов исследования А.Н. Бунеева, касающийся кинетики ионообменных процессов. Рассматривая реализацию реакции $2NaCl$ (вода) + Ca^{2+} (ПК) \rightarrow $CaCl_2$ (вода) + Na^+ (ПК), он отмечает ступенчатый характер метаморфизации воды морского бассейна по мере поступления в него терригенного материала. В отличие от замкнутого пространства, где состояние литолого-гидрогеохимического равновесия отвечает промежуточному (смешанному) составу катионов в системе «вода — порода», при непрерывном взаимодействии исходной морской воды с новыми массами глин, поступающими в бассейн седиментации, может произойти более полное замещение гидратированных катионов адсорбированными катионами породы. Это положение иллюстрируется результатами опыта, из которого видно снижение содержания натрия с 79,8 до 50,6% и увеличение содержания кальция с 3,1 до 31,1% в ходе четырёхкратного взаимодействия морской воды со свежими порциями глины.

Несколько забегаая вперёд, следует указать, что подобные результаты были получены нами при экспериментальном физико-химическом моделировании обменно-адсорбционного процесса формирования SO_4-Na вод [Попов, 1985₁, 1990₁ и др.].

Однако, касаясь опытов А.Н. Бунеева, вряд ли можно согласиться с его выводами относительно того, что ионообменным путём между водой и глинистыми породами могут сформироваться высококонцентрированные подземные рассолы $Cl-Ca$ типа. При решении этого вопроса, как будет показано далее, надо учитывать не только направленность процесса в экспериментах. Не менее важен учёт баланса ионов в твёрдой и жидкой фазах в крайне затруднённых гидрогеодинамических условиях, свойственных глубоким частям седиментационных бассейнов, где находятся крепкие $Cl-Ca$ рассолы.

ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОРМИРОВАНИИ СОДОВЫХ ВОД

2.1. Общие положения

Со времени выхода в свет в начале прошлого века работ К.К. Гедройца проблема формирования содовых вод обсуждалась многими специалистами в области геологических наук (А.Н. Бунеев, В.А. Ковда, Н.И. Базилевич, М.И. Врублевский, И.Я. Пантелеев, Е.В. Посохов, С.Р. Крайнов, С.Л. Шварцев и др.). Эта проблема имеет глобальное значение и является одной из фундаментальных проблем современной гидрогеологии и генетической гидрогеохимии. Содовые воды являются одним из основных типов природных растворов, который фигурирует под разными наименованиями в гидрохимических классификациях, учитывающих не только главные ионы, но и соотношения между ними, а также специфические солевые ассоциации (Ч. Пальмер, Н.И. Толстихин, М.Г. Валяшко, О.А. Алекин, В.А. Сулин, Ю.П. Никольская и др.). В модифицированной Е.В. Посоховым [1975] классификации О.А. Алекина [1970], используемой в настоящей работе, содовые воды относятся к типу I (гидрокарбонатно-натриевому), принадлежность к которому определяется соотношениями $rHCO_3^- > (rCa^{2+} + rMg^{2+})$ или $rNa^+ > rCl^- + rSO_4^{2-}$. В солевом составе вод кроме специфической соли $NaHCO_3$ могут присутствовать $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, Na_2SO_4 , и $NaCl$. Во всех других геохимических типах природных вод $NaHCO_3$ отсутствует.

Разнообразные по ионно-солевому составу и величине M содовые воды встречаются среди всех генетических типов природных вод: атмосферных осадков, поверхностных (речных, озёрных) и подземных вод. Нет их только среди вод Мирового океана. В подземной гидросфере скопления гравитационных содовых вод широко распространены в геологических структурах различного возраста и генезиса как платформенных, так и горноскладчатых областей, а также районов молодой и современной вулканической деятельности. Среди газов, растворённых в содовых водах, присутствуют N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 иногда с примесью H_2S .

Интерес к содовым водам не случаен. Известно, что они служат благоприятной средой для миграции и аккумуляции фтора, бора, молибдена, лития, мышьяка и других микроэлементов. Вместе с тем содовые воды обладают особыми физиологическими и техническими свойствами, регламентирующими использование их для питьевых и лечебных целей, а также в различных отраслях народного хозяйства. Важно также отметить, что на молодых эпигерцинских плитах (Западно-Сибирской, Туранской и др.) с глубокозалегающими содовыми водами $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и Cl-Na состава пространственно и генетически связаны месторождения газа и нефти.

На территории Евразии находятся огромные площади, занятые подземными кислородно-азотными содовыми водами. Они приурочены к отложениям различного возраста и генезиса и установлены во многих артезианских бассейнах, как древних, так и молодых платформ (Печорском, Северодвинском, Волго-Уральском, Предкарпатском, Прибалтийском, Днепровско-Припятском, Терско-Кумском, Причерноморском, Иртышском, Карагандинском, Ангаро-Ленском, Якутском и др.). Глубина залегания их обычно — 100–150 м, но в некоторых гидрогеологических структурах она достигает 300–350 м, что в гидрогеодинамическом отношении отвечает зонам интенсивного и затруднённого водообмена. Водовмещающими породами являются, как правило, терригенные песчано-глинистые отложения.

При этом «чистые» содовые воды $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава с содержанием ионов HCO_3^{3-} и Na^+ в отдельности до 80–95% являются пресными, с M обычно — 0,8–1,0 г/л. С ростом её до 3–5 г/л содовый тип солоноватых вод, степень «чистоты» которого определяется величиной отношения $r\text{HCO}_3/(r\text{Ca}+r\text{Mg})$, выражен менее отчётливо. Воды приобретают хлоридно-гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-хлоридный, сульфатно-гидрокарбонатный или трёхкомпонентный анионный состав. В солевом составе их, наряду с NaHCO_3 , присутствуют Na_2SO_4 и NaCl , нередко занимающие доминирующее положение. Вследствие невысокой M и/или смешанного состава максимальное количество соды в холодных кислородно-азотных водах — 1,0–1,2 г/л.

Значительно более высокую M (до 15–30 г/л и более) имеют углекислые $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ воды во внутригорных и предгорных бассейнах альпийской зоны складчатости, сложенных преимущественно терригенными флишевыми формациями (Кавказ, Предкавказье, Закавказье, Закарпатье и др.). В них на долю NaHCO_3 приходится 50–90% от суммы растворённых солей, общая масса которых в значительной степени определяется концентрацией в водах CO_2 , контролирующего интенсивность процессов выщелачивания пород.

В некоторых бассейнах киммерийско-альпийского возраста (Западно-Сибирском, Восточно-Предкавказском, Западно-Туркменском, Бухаро-Каршинском и др.), содержащих залежи нефти и газа, распространены

солёные (15–25 г/л) и слабо рассольные (до 60–80 г/л) *Cl-Na* воды содового типа. Они вскрываются на глубинах >1000–1500 м в зонах весьма затруднённого водообмена и застойного гидрогеодинамического режима. В солевом составе этих вод абсолютно превалирует *NaCl*, тогда как содержание *NaHCO₃* <10–15%. Содовый тип вод ассоциируется с газами преимущественно биохимического происхождения (*CO₂*, *CH₄*, *H₂S* и др.).

Довольно широко кислородно-азотные воды содового типа развиты в гидрогеологических массивах горно-складчатых областей различного возраста (Балтийский и Украинский щиты, Енисейский кряж, Урал, Центральный Казахстан, Забайкалье, Дальний Восток, Кавказ и др.). В них холодные содовые воды связаны с зоной экзогенной трещиноватости в магматических и метаморфических образованиях мощностью до 100–200 м, а также с осадочными породами мезозойских и кайнозойских межгорных впадин. *M* вод изменяется от первых десятков до 800–1000 мг/л, состав часто сложный, с присутствием в нём гидрокарбонатов кальция, магния и натрия, хлоридов натрия. Хорошо выраженный содовый облик обычно имеют воды кристаллических массивов, сложенных щелочными гранитами, нефелиновыми сиенитами и другими породами, богатыми натриевыми полевошпатовыми минералами. В глубоких межгорных впадинах солончатые воды содового типа часто образуют крупные скопления (Зейско-Буреинская на Дальнем Востоке, Карагандинская в Казахстане и др.).

В молодых альпийских орогенных структурах (Кавказ, Карпаты, Копет-Даг и др.), а также в герцинидах, претерпевших тектоно-магматическую активизацию в неотектонический этап своего развития (Тянь-Шань, Алтай, Саяны и др.), холодные и субтермальные углекислые (*CO₂* до 2–4 г/л) содовые воды связаны не только с региональной зоной выветривания, но и с локально-трещинными зонами тектонических нарушений. Наиболее характерен для них *Cl-HCO₃-Ca-Na* состав при величине *M* до 3–6 г/л.

Несмотря на теоретическую и прикладную значимость проблемы, природа подземных содовых вод до сих пор выяснена недостаточно. Нередко формирование химического состава содовых вод одной и той же гидрогеологической структуры трактуется исследователями с разных позиций, вследствие чего служит предметом постоянных дискуссий в специальной литературе. Причиной подобной ситуации, по нашему мнению, является недостаточное изучение вещественного состава пород, а также крайне ограниченный объём выполненных на природных объектах экспериментальных исследований по выяснению процессов появления и накопления соды в подземных водах. Решение вопроса о формировании подземных содовых вод (как, впрочем, и некоторых других геохимических типов природных вод проблематичного происхождения, например, *Cl-Ca* и *SO₄-Na*) нередко сводится к выбору наиболее приемлемой, по мнению того или иного автора, гидрогеохимической гипотезы на основании общих геолого-гидрогеологических данных.

Как бы то ни было, обсуждение содовой проблематики в последнее время ведётся как в общетеоретическом аспекте, так и на региональном уровне, применительно к отдельным типам гидрогеологических структур (артезианским бассейнам, гидрогеологическим массивам, вулканогенным суперструктурам и др.).

2.2. Формирование содовых вод Волго-Уральского бассейна

2.2.1. Распространение и геохимия содовых вод. Основные концепции содообразования.

Исследуемый Волго-Уральский артезианский бассейн, является одним из наиболее крупных (~500 тыс. км²) среди гидрогеологических структур Восточно-Европейской платформы. Согласно принципам структурно-гидрогеологического районирования, он включает Волго-Камский и Предуральский бассейны второго порядка. Волго-Камский бассейн в тектоническом отношении отвечает Волго-Уральской антеклизе, а Предуральский — одноимённому краевому прогибу. Содовые воды связаны в основном с карбонатно-терригенными формациями позднепермского возраста, слагающими верхний (надкунгурский) гидрогеологический этаж бассейна мощностью до 500—800 м. Воды слабовыраженного содового типа встречаются и в более молодых неогеновых и четвертичных отложениях, в которые происходит разгрузка вод пермских отложений. Во внутренней части Предуральского краевого прогиба содовые воды приурочены также к флишеидным толщам нижней перми и карбона.

В состав верхнепермского гидрогеологического комплекса — основного месторождения содовых вод — входят полифациальные (морские, лагунно-морские, континентальные, лагунно-континентальные) осадки татарского, казанского и уфимского ярусов [Игнатьев, 1976].¹ Они представлены преимущественно красноцветными и сероцветными песчаниками, алевролитами, аргиллитами, глинами, мергелями с прослоями и линзами гипсов, известняков, реже доломитов. Среди них терригенные фации значительно преобладают над карбонатными. Судя по литолого-фациальному облику пород, верхнепермские седиментационные бассейны имели различную солёность — от рассольных с $M\ 200\text{--}300\text{ г/л}$ до солоноватоводных и пресноводных с $M < 36\text{ г/л}$. Наличие первых фиксируется присутствием

¹ В последней версии общей стратиграфической шкалы (2013 г.) уфимский ярус утратил своё самостоятельное значение: его нижняя карбонатно-сульфатная часть (соликамский горизонт) отнесена к кунгурскому ярусу нижнего (приуральского) отдела перми, а верхняя преимущественно красноцветная карбонатно-терригенная часть (шешминский горизонт) — к казанскому ярусу среднего (биармийского) отдела перми.

в верхнепермском разрезе гипсов и ангидритов, а вторых и третьих — соответственно морских карбонатных пород и косослоистых песчаников (русовая фация аллювия). Типичный нормальный морской бассейн на востоке Русской плиты существовал, например, в раннеказанское время, а лагунный с M рассолов >320 г/л — в позднеказанское время в Бузулукской впадине на её юго-востоке. Отсюда можно заключить, что палеогидрохимические условия в пермскую эпоху развития Волго-Уральского седиментационного бассейна имели очень сложный в пространственно-временном отношении характер.

В результате многократного чередования в разрезе пород с различной водопроницаемостью в верхнепермском комплексе образуется система этажнорасположенных водоносных горизонтов, пластов и линз, характеризующихся различной выдержанностью по простирацию, со сложными гидравлическими взаимосвязями по вертикали. Мощность комплекса на большей части бассейна составляет 200–500 м, а отдельных водоносных горизонтов и пластов в нём — варьирует от 1–3 до 8–10, иногда до 30–50 м. Количество их в отдельных стратиграфических подразделениях комплекса различно (до 5–6 в уфимском ярусе, 8–10 в казанском и 5–9 в татарском). Различно и соотношение между относительно водоупорными и водоносными породами.

Содовые воды обычно вскрываются на глубине 50–150, иногда до 320 м в слабопроницаемых терригенных породах — глинистых песчаниках и алевролитах с поровым и трещинно-поровым типом водопроницаемости. Сильная глинистость пород обуславливает их низкие фильтрационные свойства ($K_{\text{ф}} = 0,0n - n$ м/сут) и невысокие удельные дебиты скважин ($q < 0,0n$ л/с×м).

В гидрогеодинамическом отношении содовые воды тяготеют к горизонтам, находящимся в сфере дренирующего воздействия речной сети, но нередко обнаруживаются и в верхней части зоны затруднённой циркуляции, что наиболее свойственно верхнепермским мульдам Предуральяского прогиба.

В вертикальном гидрогеохимическом разрезе верхнего этажа бассейна содовые воды занимают специфическое положение. Обычно они залегают между HCO_3 -Ca водами типа II (вверху) и SO_4 -Na также типа II (внизу). Это позволяет в составе гидрокарбонатной зоны выделить подзону содовых вод мощностью от 20 до 150 м и более. На Татарском своде, в Бельской депрессии и других структурах содовые воды нередко обнаруживаются в первых от поверхности горизонтах верхнепермского комплекса; здесь зона гидрокарбонатных вод на полную мощность является содовой.

Общей чертой содовых вод Волго-Уральского артезианского бассейна является их невысокая M (0,5–0,9, иногда до 1,2–1,5 г/л). Газовый состав вод воздушного происхождения (кислородно-азотный); содержание O_2 — 1–5, N_2 — 10–30, CO_2 — 20–90 мг/л. Воды холодные (T 4–6°C),

реакция среды околонейтральная и щелочная (pH 6,9–8,8), окислительно-восстановительный потенциал Eh всегда имеет положительные значения (+100...+300 мВ).

Среди анионов доминируют ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , суммарное содержание которых достигает 90–98% (500–850 мг/л). Количество хлоридного и сульфатного ионов в отдельности обычно <5–10%. По содержанию $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ выделяются две геохимические и, как будет показано, генетические модификации содовых вод:

1) HCO_3 -Ca, HCO_3 -Mg-Ca, HCO_3 -Na-Ca слабовыраженного типа I ($rHCO_3^-/(rCa^{2+}+rMg^{2+})$ 1,1–1,5) с M 0,3–0,8 г/л и величиной pH 6,9–8,0. Содержание $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ в их составе обычно < 10–25% (60–150 мг/л) (табл. 2.1, №№ 1–12);

2) HCO_3 -Na с M 0,5–1,2 (реже 0,3–0,5) г/л и величиной отношения $rHCO_3^-/(rCa^{2+}+rMg^{2+})$ до 40–60. По-существу — это чистый щелочной содовый раствор с величиной pH 7,4–8,8, содержанием $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ до 80–92% или 800–1100 мг/л (№№ 13–19, 21–33). Иногда встречаются $Cl-HCO_3$ -Na воды с M до 1,5 г/л (№ 20).

Отличительной особенностью HCO_3 -Na вод Волго-Уральского бассейна, как и других артезианских гидрогеологических структур, являются относительно высокие концентрации в них фтора: среднее значение отношения $F \times 10^4 / M$ составляет 16, тогда как для других геохимических типов подземных вод оно не превышает 4–8 [Попов, 1980].

Содовые воды первой геохимической модификации с невысоким содержанием соды свойственны как источникам, так и неглубоким (<50 м) скважинам, вскрывающим горизонты зоны интенсивной циркуляции, сложенные терригенными осадками широкого возрастного диапазона — от каменноугольных до четвертичных включительно. HCO_3 -Na воды второй модификации приурочены исключительно к верхнепермским отложениям (глинистым песчаникам, алевrolитам, переслаивающимся с глинами, аргиллитами и мергелями). Они имеют очаговое распространение на глубине до 100–150 м в слабопроницаемых «ядрах» водоразделов Волго-Камского бассейна, сложенных наиболее глинистыми разностями терригенных пород, а также в центральных частях верхнепермских мульд Предуральского бассейна на глубине до 300–320 м (см. табл. 2.1, №№ 13, 16). В гидрогеодинамическом отношении HCO_3 -Na воды тяготеют к верхним горизонтам зоны затруднённого водообмена, расположенной ниже врезов гидрографической сети. В поддолинных частях разреза HCO_3 -Na воды отсутствуют. С глубиной HCO_3 -Na воды, как отмечалось, сменяются водами SO_4 -Na состава с M 1,5–20,9 г/л.

Не касаясь пока генетической стороны вопроса, для понимания особенностей распределения отдельных компонентов в содовых водах обратимся к результатам математико-статистического анализа гидрогеохимических данных верхнепермских отложений (табл. 2.2, 2.3).

Таблица 2.1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОДОВЫХ ВОД ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО БАССЕЙНА

№№ проб	Место отбора пробы, глубина, м	Воловмещающая порода, возраст	М, мг/л	Ингредиенты, мг/л, %-моль						$NaHCO_3 + Na_2CO_3$ мг/л, %-моль	Индекс состава воды
				HCO_3^{2+} CO_3^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Старогусево, Башкортостан	Песчаники, P_2kz	387	286,8 94,0	9,6 4,0	3,5 2,0	56,1 56,5	21,9 36,3	9,2 7,2	13 1,2	C^{MgCa}
2	Старая Усальба, Удмуртия, 50	Мергели, глины, P_2t	379	285,6 94,3	4,5 1,8	6,7 4,9	43,6 45,5	26,7 45,7	12,2 8,8	26 3,1	C^{CaMg}
3	Новоматы Башкортостан	Песчаники, P_2kz	479	353,9 93,8	13,5 4,5	3,6 1,7	65,3 52,6	27,0 35,8	16,1 11,6	27 5,4	C^{Ca}
4	Новосултанбеково, Башкортостан	Пески, N_2	498	366,1 93,0	19,2 6,2	1,8 0,8	60,1 47,0	31,6 40,0	19,5 13,0	34 6,0	C^{MgCa}
5	Яшляу, Татарстан, 40	Песчаники, глины, P_2u	544	317,0 69,0	16,0 4,4	71,0 26,6	45,0 29,9	30,0 32,8	64,6 37,3	40 6,3	ClC^{CaMgNa}
6	Кичи-Буляк, Татарстан, 38	Глины, песчаники, P_2kz	518	359,9 89,9	35,9 11,0	5,1 2,1	45,1 33,1	36,5 44,2	35,4 22,7	63 12,6	C^{NaCaMg}
7	Ромодан, Татарстан, 70	Глины, песчаники, P_2t	564	430,1 95,9	14,6 4,1	— —	49,6 33,8	47,1 52,6	22,8 13,6	60 9,5	C^{CaMg}
8	Карлыханово, Башкортостан, 40	Песчаники, конгломераты, P_1a	463	311,1 86,2	37,0 13,0	1,8 0,8	53,1 44,8	17,0 23,7	43,0 31,5	88 11,5	C^{MgNaCa}
9	Тукаево, Башкортостан, 26	Песчаники, P_1a	723	445,3 77,0	102,8 22,6	1,8 0,4	53,1 27,9	41,9 36,4	78,0 35,7	101 12,0	C^{CaNaMg}
10	Бижбуляк, Башкортостан	Песчаники, известняки, P_2kz_2	501	370,0 95,6	2,0 0,6	8,4 3,8	60,0 47,1	19,1 24,7	41,2 29,2	127 23,8	C^{MgNaCa}

Таблица 2.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11	Кузьиновский, Башкортостан	Пески, N_1	557	393,4 93,2	20,2 6,1	1,8 0,7	86,2 62,2	6,1 7,1	48,8 30,7	139 23,9	C^{Ca}
12	Ивановка, Татарстан, 88	Песчаники, гли- ны, P_2t	1059	427,6 49,0	296,2 43,1	40,1 7,9	45,4 15,9	30,5 17,5	219,2 66,6	187 15,6	SC^{Na}
13	Шабагш, Башкортостан, 300	Песчаники, P_2	324	220,4 89,4	11,0 5,7	7,2 4,9	11,5 14,3	6,4 13,1	67,4 72,6	210 62,0	C^{Na}
14	Маломузино, Башкортостан	Песчаники, P_2t	647	372,2 70,7	50,9 12,3	52,1 17,0	31,7 18,3	24,4 23,3	115,9 58,4	211 29,1	C^{MgNa}
15	Покровка, Башкортостан, 104	Алевролиты, пес- чаники, P_2	465	329,2 92,4	11,9 4,2	5,3 4,4	16,0 13,4	17,6 24,3	84,7 62,3	277 54,7	C^{MgNa}
16	Смаево, Башкортостан, 324	Алевролиты, пес- чаники, P_2	674	280,6 51,6	157,1 36,6	37,3 11,8	8,0 4,4	6,1 5,7	184,5 89,9	311 41,5	SC^{Na}
17	Карабаш, Башкортостан, 88	Песчаники, P_2kz	555	353,9 84,7	48,0 14,6	1,8 0,7	12,0 8,7	4,9 5,9	134,5 85,4	403 70,1	C^{Na}
18	Васянеево, Удмуртия, 110	Алевролиты, пес- чаники, P_2t	502	341,6 91,3	11,2 3,8	10,7 4,9	4,0 3,2	3,6 4,8	131,1 92,0	428 83,1	C^{Na}
19	Ванчики, Пермский кр. 130	Песчаники, ар- гиллиты, P_2kz	540	366,1 91,1	19,2 6,1	6,7 2,8	8,0 6,1	2,4 2,9	137,7 91,0	454 82,1	C^{Na}
20	Дунаевка, Самарская обл., 150	Песчаники, гли- ны, мергели, P_2t	1402	500,2 41,0	160,4 17,0	298 42,0	38,0 9,6	9,7 4,0	396,6 86,4	462 27,4	CCl^{Na}
21	Красногорка, Марий Эл, 80	Глины, мергели, аргиллиты, P_2t	734	499,8 90,2	36,3 8,4	4,7 1,4	30,6 16,8	12,8 11,7	149,4 71,5	470 61,7	C^{Na}
22	Тенеево, Башкортостан, 54	Песчаники, алев- ролиты, P_2kz	596	425,0 96,8	6,6 1,8	3,6 1,4	10,0 6,8	14,6 15,6	136,6 77,6	479 74,4	C^{Na}

Таблица 2.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
23	Кельей, Башкортостан, 108	Песчаники, P_2kz_2	631	427,1 90,9	28,8 7,8	3,6 1,3	8,0 5,2	4,9 5,2	158,6 89,6	521 80,5	C^{Na}
24	Котельнич, Кировская обл., 111	Мергели, песчаники, P_2t	824	439,7 68,7	117,7 23,4	29,0 7,9	7,4 3,5	1,7 1,4	229,0 95,1	562 63,8	SC^{Na}
25	Кельей, Башкортостан, 152	Песчаники, P_2u	664	449,7 91,6	30,3 7,8	1,8 0,6	6,0 3,7	2,4 2,4	173,6 93,9	577 85,5	C^{Na}
26	Мухино, Кировская обл., 80	Глины, мергели, P_2t	687	488,0 96,0	12,8 3,0	3,0 1,0	9,7 5,8	4,9 4,9	168,9 89,3	597 85,3	C^{Na}
27	Очер, Пермский кр., 90	Песчаники, глины, P_2u	853	330,1 49,4	50,0 9,5	160 41,1	2,0 0,7	1,0 0,6	310,1 98,7	667 98,7	ClC^{Na}
28	Чуганак, Башкортостан, 96	Песчаники, P_2kz	794	549,2 93,7	24,0 5,2	3,6 1,1	10,0 5,2	2,4 2,1	204,6 92,7	697 86,4	C^{Na}
29	Ново-Караул, Удмуртия, 100	Песчаники, ар- гиллиты, P_2t	813	536,8 88,7	39,5 8,3	10,7 3,0	5,6 2,8	1,1 0,9	219,6 96,3	713 85,0	C^{Na}
30	Оханск, Пермский кр., 55–93	Глины, песчаники, P_2u	886	555,1 84,7	55,0 10,6	17,7 4,7	6,0 2,7	1,7 1,2	250,7 96,1	778 80,8	C^{Na}
31	Чуганак, Башкортостан, 145	Песчаники, P_2u	887	5980 91,2	36,0 7,0	7,1 1,8	2,8 1,3	1,8 1,4	241,4 97,3	799 88,5	C^{Na}
32	Ильинский, Пермский кр., 130	Песчаники, глины, P_2u	927	620,6 91,5	39,9 7,5	3,9 1,0	2,0 0,9	1,0 0,7	260,0 98,4	871 89,9	C^{Na}
33	Алексеевка, Баш- кортостан, 83–110	Песчаники, ар- гиллиты, P_2kz	1178	835,6 97,6	12,5 1,8	3,2 0,6	12,0 4,1	3,6 2,1	311,5 94,8	1109 92,4	C^{Na}

Примечание: водопункты, с неуказанной глубиной отбора пробы, являются источниками.

Таблица 2.2

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ СОДОВЫХ ВОД ($N=33$)**

Наименование характеристик	М, мг/л	$NaHCO_3$	Ингредиенты, мг/л					
			HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+
\bar{X}	674,39	378,82	420,17	46,08	24,78	27,39	14,07	141,71
S^2	56171,5	87191,2	14889,9	3630,4	3335,7	567,3	181,1	10129,8
S	237,01	295,28	122,02	60,25	57,76	23,82	13,46	100,65
$Sr, \%$	35,14	77,95	29,04	130,76	233,11	86,96	95,62	71,02
A	1,18	0,51	1,31	2,79	3,93	0,66	0,89	0,55
E	1,67	-0,55	2,89	8,99	16,75	-0,76	-0,30	-0,29
Z_A	0,44	0,17	0,68	2,07	2,97	0,78	1,40	0,31
Z_E	0,31	-0,09	0,75	3,33	6,33	-0,45	-0,23	-0,08

Таблица 2.3

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ МАТРИЦА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОДОВЫХ ВОД
($N=33$)**

Параметры	Н, м	М, мг/л	$NaHCO_3$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+
Н, м	1	0,17	0,33	-0,04	0,26	0,15	-0,59	-0,49	0,5
М, мг/л		1	0,65	0,74	0,57	0,57	-0,30	-0,31	0,90
$NaHCO_3$			1	0,79	-0,01	0,08	-0,78	-0,77	0,83
HCO_3^-				1	0,04	-0,01	-0,32	-0,33	0,64
SO_4^{2-}					1	0,42	0,01	0,09	0,43
Cl^-						1	-0,02	-0,09	0,56
Ca^{2+}							1	0,71	-0,63
Mg^{2+}								1	-0,63
Na^++K^+									1

Средняя величина M содовых вод по представленной выборке (см. табл. 2.2) равна 674 мг/л. Она формируется главным образом за счёт ионов HCO_3^- — 420 мг/л (62%) и Na^+ — 142 мг/л (21%). Среднее количество $NaHCO_3$ в солевом составе вод составляет 379 мг/л (56%).

По оценкам дисперсии S^2 и стандартного отклонения S именно эти гидрогеохимические параметры обладают наибольшим рассеянием относительно среднего значения. Они же и распределены симметрично в соответствии с нормальным законом ($Z_A=0,31-0,68$, $Z_E=-0,08-0,31$, т.е. меньше 3,0), что следует из графиков гистограмм, полигонов частот и кумулят. Как иллюстрацию поведения иона HCO_3^- приводим рисунки

2.1 и 2.2. В то же время распределение второстепенных ионов SO_4^{2-} и Cl^- отличается от нормального закона (Z_A и $Z_E = 3,3-6,3$) и больше отвечает логнормальной зависимости (рис. 2.3).

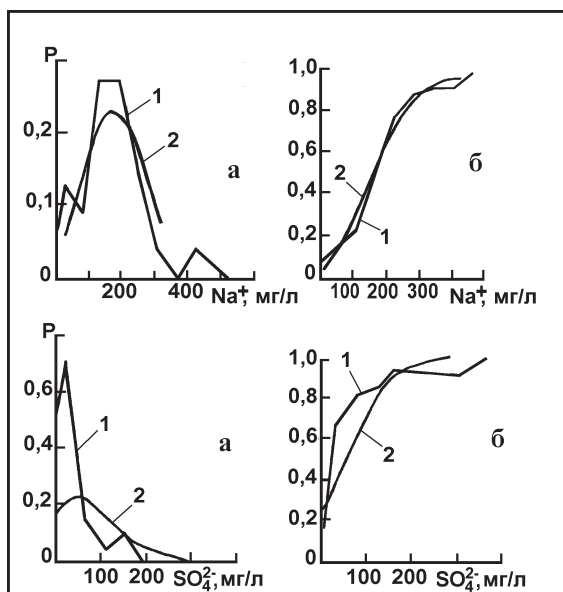


Рис. 2.1. Полигоны частот (а) и кумуляты (б) ионов Na^+ и SO_4^{2-} в гидрокарбонатных натриевых водах

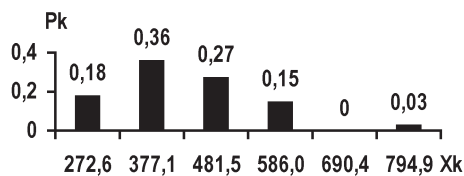


Рис. 2.2. Гистограмма иона HCO_3^-

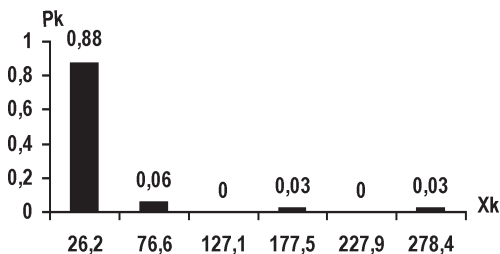


Рис. 2.3. Гистограмма иона Cl^-

В гидрогеохимии нормальное распределение свойственно показателям и компонентам, испытывающим воздействие многих физико-химических факторов с примерно одинаковой силой. Это положение вполне применимо для HCO_3-Na вод, в которых источником ионов HCO_3^- служат процессы растворения CO_2 воздушного и биохимического происхождения, выщелачивания карбонатного цемента терригенных пород и углекислотного выветривания их полевошпатовой части. При углекислотном выщелачивании натриевых алюмосиликатов (альбит и др.) в природный раствор поступают ионы натрия. Однако главным источником их в HCO_3-Na водах региона, как будет показано далее, являются обменно-адсорбционные явления с участием ПК глинистых осадков «морского» типа.

Вклад остальных ионов (SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) в общий солевой баланс HCO_3-Na вод невелик; относительное содержание каждого из них обычно $<5-10\%$. Изменчивость концентраций этих ионов относительно среднего значения по сравнению с описанными ранее признаками существенно ниже. Однако максимальные значения относительного стандартного отклонения (коэффициента вариации) имеют именно эти ионы (например, для хлора $Sr=233\%$ при $\bar{x}=25$ мг/л).

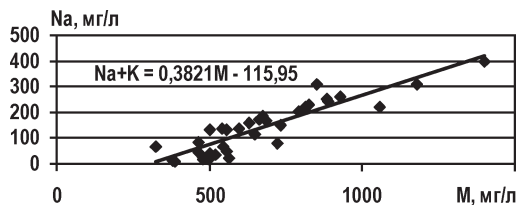
Логнормальный характер распределения ионов SO_4^{2-} и Cl^- , на что уже обращалось внимание, указывает на ограничение их рассеяния какими-то естественными факторами. Наиболее значимым среди них, скорее всего, является слабая засоленность пород гипсом и галитом, контролирующая поступление указанных ионов в раствор.

Заслуживает внимания характер взаимоотношений между отдельными гидрогеохимическими параметрами и их связей с глубиной залегания содовых вод. И в первую очередь важны те из них, которые отражают процесс накопления в водах $NaHCO_3$.

С увеличением M воды происходит рост концентраций всех ионов, за исключением кальциевого и магниевого. Очень сильные, вплоть до функциональных, связи ($r=+0,7...+0,9$) свойственны для пар $M-Na$, $M-HCO_3$ и отсюда — $Na-HCO_3$, $M-NaHCO_3$, $Na-NaHCO_3$, $HCO_3-NaHCO_3$ (рис. 2.4–2.9), отражающие вклад этих ионов и их ассоциаций в общий солевой состав содовых вод.

По мере роста M наблюдается также увеличение содержания сульфатного и хлоридного ионов, находящихся в растворе в ассоциации с натрием (Na_2SO_4 , $NaCl$). Однако концентрация каждого из них обычно $<50-80$ мг/л (рис. 2.10 и 2.11) и роль их в составе содовых вод весьма скромная.

Рис. 2.4. Связь между содержанием Na^+ и M содовых вод



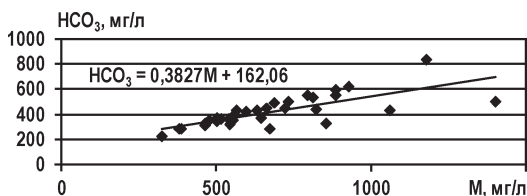


Рис. 2.5. Связь между содержанием HCO_3^- и M содовых вод

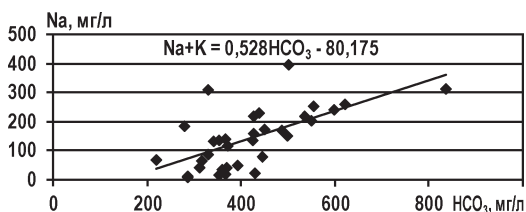


Рис. 2.6. Связь между Na^+ и HCO_3^- в содовых водах

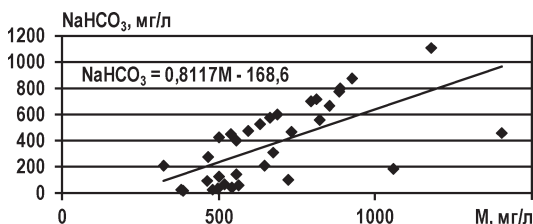


Рис. 2.7. Связь между содержанием NaHCO_3 и M содовых вод

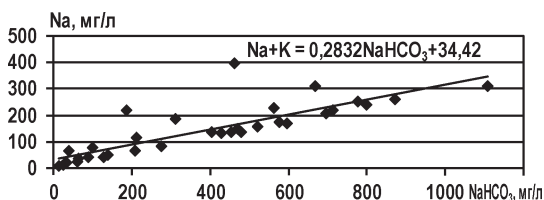


Рис. 2.8. Связь между Na^+ и NaHCO_3 в содовых водах

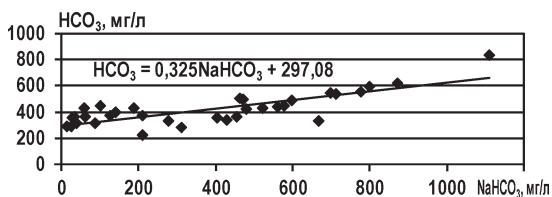


Рис. 2.9. Связь между HCO_3^- и NaHCO_3 в содовых водах

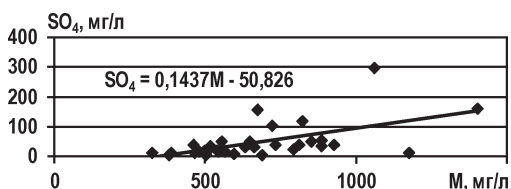
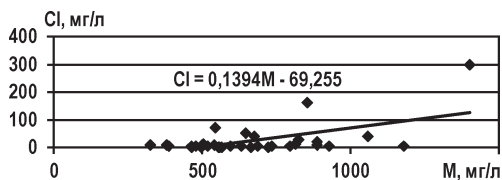


Рис. 2.10. Связь между SO_4^{2-} и M содовых вод

Рис. 2.11. Связь между Cl^- и M содовых вод



Здесь же намечаются отрицательные связи $M-Ca$ ($-0,3$), $M-Mg$ ($-0,3$), указывающие на снижение концентраций щёлочноземельных ионов по мере роста M содовых вод. Слабые они потому, что роль их в солевом составе воды, как уже подчёркивалось, в целом невелика. Причём по мере роста M вод она сильно снижается.

Ещё более отчётливы отрицательные связи для пар $NaHCO_3-Ca$ ($r=-0,78$) и $NaHCO_3-Mg$ ($r=-0,77$), $Na-Ca$, $Na-Mg$ ($r=-0,77$) (рис. 2.12–2.15). Такое поведение щелочных и щёлочноземельных компонентов может быть объяснено только тем, что с увеличением M природных содовых растворов за счёт натрия и гидрокарбонат-иона (т.е. соли $NaHCO_3$) происходит удаление значительной массы гидратированных кальция и магния. При этом геохимическая судьба щелочных земель в содовых водах близка, что подчёркивается довольно тесной корреляционной связью $Ca-Mg$ ($r+0,71$; рис. 2.16).

Рис. 2.12. Связь между Ca^{2+} и $NaHCO_3^-$ в содовых водах

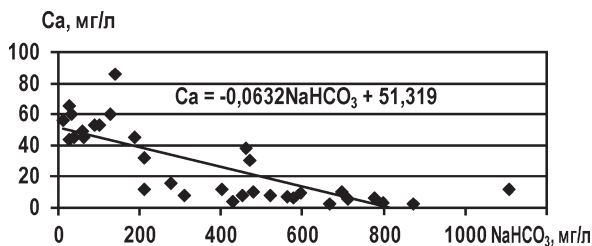


Рис. 2.13. Связь между Mg^{2+} и $NaHCO_3^-$ в содовых водах

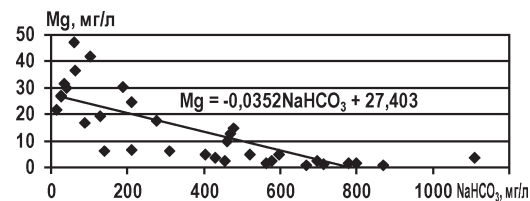
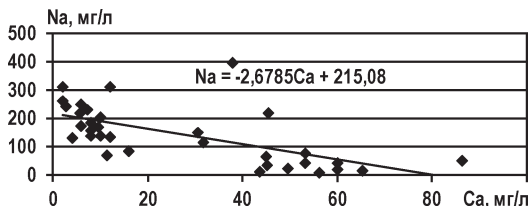


Рис. 2.14. Связь между Na^+ и Ca^{2+} в содовых водах



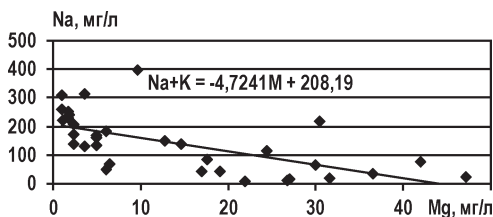


Рис. 2.15. Связь между Na^+ и Mg^{2+} в содовых водах

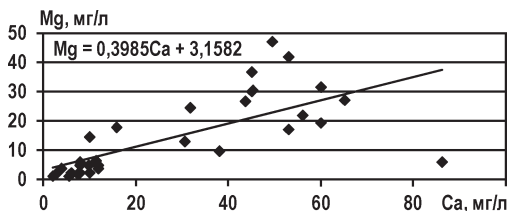
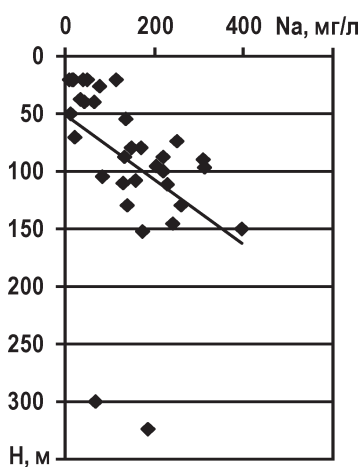


Рис. 2.16. Связь между Ca^{2+} и Mg^{2+} в содовых водах

Важно также отметить, что по мере увеличения глубины залегания содовых вод происходит разнонаправленное изменение концентраций щелочных и щёлочноземельных ионов: Na^+ и K^+ — растёт, а Ca^{2+} и Mg^{2+} — уменьшается (рис. 2.17–2.19). Сила линейной связи между $(Na+K)-H$, с одной стороны, $Ca-H$ и $Mg-H$ — с другой, примерно одинакова (r 0,5...0,6). Но в первом случае коэффициент корреляции, как мы видим, положительный, а во втором отрицательный. Тем самым получено математическое подтверждение сопряжённого изменения с глубиной концентраций щелочных и щёлочноземельных катионогенных элементов и замещения вод $HCO_3-Mg-Ca$ водами HCO_3-Na .

Интересно также отметить, что на графиках изменения концентраций натрия, кальция и магния с глубиной воды Волго-Камского бассейна образуют обособленное поле. Фигуративные точки содовых вод Бельской



депрессии Предуральяского прогиба с ним пространственно не связаны и занимают нижнюю часть графиков. Различное поведение катионов с глубиной в водах этих структур объясняется их различными гидрогеодинамическими условиями. В верхнепермских синклинальных впадинах прогиба инфильтрационные процессы проникают в более глубокие части разреза (до 300–400 м). Поэтому зона гидрокар-

Рис. 2.17. Изменение концентрации Na^+ в содовых водах с глубиной

Рис. 2.18. Изменение концентрации Ca^{2+} в содовых водах с глубиной

бонатных вод в них имеет вдвое большую мощность, и содовые воды формируются на больших глубинах, чем в Волго-Камском бассейне.

Прежде чем перейти к обсуждению вопроса о формировании содовых вод Волго-Уральского бассейна, следует остановиться на существующих представлениях в этой области.

Ю.В. Баталиным с соавторами [1973], Е.Ф. Станкевичем [1974] выделены три генетические группы подземных содовых вод:

- 1) седиментационные содоносных и несодоносных отложений;
- 2) инфильтрационные, сформировавшиеся в содоносных и несодоносных породах, а также мигрировавшие из содовых водоёмов;
- 3) ювенильные (возрождённые).

Условия залегания подземных содовых вод, гидрогеодинамическая обстановка в зоне гипергенеза Урало-Поволжья дают полное основание утверждать о неприемлемости седиментогенной (не говоря уже о ювенильной) гипотезы происхождения подземных содовых растворов. Поэтому решение проблемы происхождения их надо искать в анализе инфильтрационных процессов, протекающих в гетерогенной системе «вода – порода – газ – ОВ».

Считается общепризнанным, что гидрокарбонатные и карбонатные ионы в содовых водах имеют главным образом биохимическое и атмосферное происхождение и образуются в результате растворения в воде CO_2 . В вопросе же об источниках поступления в гидрокарбонатные воды ионов натрия мнения исследователей расходятся. По этому поводу предложено несколько альтернативных гипотез, основанных на различных физико-химических и биохимических процессах содообразования. К главным из них принадлежат следующие процессы:

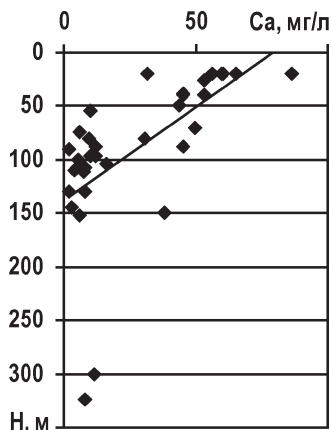
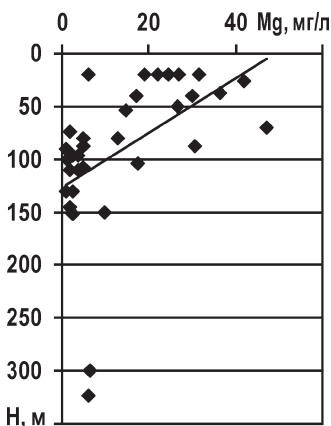


Рис. 2.19. Изменение концентрации Mg^{2+} в содовых водах с глубиной



1) углекислотное выщелачивание (гидролиз) натриевых минералов из полевошпатовых образований различного генезиса (магматических, метаморфических, осадочных);

2) биохимическое восстановление (десульфирование) сульфатов SO_4-Na вод, заключённых в осадочных породах;

3) выщелачивание содоносных минералов, захороненных в породах в ходе континентального седиментогенеза;

4) обменно-адсорбционные процессы, сопровождающиеся поступлением в подземные воды натрия из ПК осадочных глинистых пород.

Имея в виду специфику литолого-гидрогеохимических условий региона (отсутствие в подземных водах H_2S , а в породах и поровых растворах — Na_2CO_3), из числа вероятных процессов содообразования следует сразу же исключить процессы десульфирования в верхнепермских осадках и выщелачивания из них содовых минералов.

Как известно, ископаемые месторождения и проявления природной соды встречаются чрезвычайно редко. Крупнейшим из них является месторождение троны в эоценовой озёрно-континентальной формации Грин-Ривер (штат Вайоминг, США). В ней были обнаружены слабоминерализованные содовые воды, своим происхождением, видимо, обязанные растворению содовых минералов. Минеральные соли содового типа в рассеянном состоянии известны и в палеозойских отложениях (Припятская впадина, Донбасс и др.). Однако наибольшее количество этих проявлений относится к четвертичному периоду (озёра Северной Америки и Восточной Африки, Кулунды и Барабы на юге Западной Сибири и в других регионах). Вместе с тем в пределах территории нашей страны подземные воды собственно содоносных отложений не известны.

При оценке возможного появления в верхнепермском разрезе первичных содовых вод за счёт экстракции из пород содосодержащих минералов, захороненных в ходе континентального галогенеза, следует учитывать, что эти минералы (термонатрит, натрон, трона, нахколит) очень хорошо растворимы в воде. Например, растворимость $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ составляет 194 г/л при 18 °С. Поэтому с позиции этой гипотезы трудно объяснить низкую M содовых вод, которая в Волго-Уральском бассейне, как указывалось, <1,0–1,5 г/л.

Вызывает большие сомнения и сама вероятность сохранения легкорастворимого соединения Na_2CO_3 в верхнепермском комплексе, находящемся в обстановке подземной химической денудации. Как показали расчёты, время одного цикла полного водообмена в этой части верхнепермского разреза Волго-Уральского бассейна в современную эпоху составляет тысячи лет. Следовательно, за длительный субаэральный этап развития территории (около 200 млн. лет) верхнепермские осадки претерпели многократный промыв метеогенными водами, даже если учесть значительно более низкие скорости движения вод в донеоген-четвертичную

эпоху. Поэтому породы должны утратить изначальную содовую засоленность, даже если гипотетически и допустить её существование в позднем палеозое.

Что же касается процессов биохимического десульфирования, то при оценке их гидрогеохимической значимости надо иметь в виду следующие обстоятельства. $M\ SO_4-Na$ вод в Волго-Уральском бассейне достигает 15–20 г/л, тогда как HCO_3-Na редко >1 г/л. Газовый состав и первых, и вторых — кислородно-азотный. Сероводород, являющийся продуктом восстановления серы сульфатов, среди атмосферных газов отсутствует. Отсюда можно уверенно заключить, что биохимические процессы также не причастны к образованию содовых вод региона.

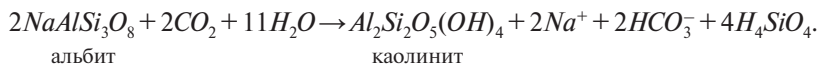
Основными конкурирующими концепциями формирования подземных содовых вод на протяжении долгого времени были и в настоящее время остаются две:

1) гидролитическая (Т.П. Афанасьев, К.Е. Питьева, А.Б. Островский, К.В. Филатов, Ф.Ф. Кларк, Е.В. Посохов, С.Л. Шварцев и др.);

2) обменно-адсорбционная (М.Г. Валяшко, В.А. Сулин, И.Я. Пантеле-ев, А.Н. Бунеев, Г.Н. Каменский, В.С. Самарина, С.Р. Крайнов, В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов, И.Н. Тугуши, Б.М. Шенькман и др.).

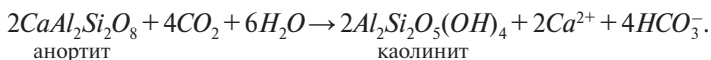
В литературе эти концепции известны под названиями «геологическая» и «физико-химическая» [Посохов, 1969]. Такое разделение носит условный характер, поскольку в основе обеих концепций лежат конкретные литолого-гидрогеохимические взаимодействия, протекающие в геологических структурах земной коры. Анализ этих процессов применительно к содовым водам осадочных бассейнов Урало-Поволжья и Кавказа, а также гидрогеологических массивов Южного Урала выполнен в этой и шестой главах настоящей работы.

Среди гидрогеологов Волго-Уральской области довольно широко были распространены представления о происхождении содовых вод в связи с разложением полевошпатовых пород. Однако обычное растворение и выщелачивание полевых шпатов метеогенными кислородно-азотными водами не может явиться причиной накопления в них значительных количеств натрия и образования содовых растворов хорошо выраженного первого типа. Основной формой химического выветривания алюмосиликатов является гидролиз, интенсивность которого зависит от содержания в подземных водах CO_2 :



альбит

каолинит



анортит

каолинит

Как видно, источником натрия и кальция являются входящие в состав пород минералы альбит и анортит, а гидрокарбонатный ион образуется из

воды и CO_2 биохимического и воздушного происхождения. Одновременно появляется новообразование в виде глинистого минерала каолинита, слагающего коры выветривания по полевошпатовым породам¹.

Ещё М.И. Врублевским [1966] — крупным специалистом по геохимии подземных вод Кавказа и Предкавказья — отмечалось, что в результате гидролитического расщепления полевошпатовых минералов гидрокарбонатные воды могут при благоприятных условиях содержать больше натрия, чем кальция, однако эти воды даже при высоких концентрациях CO_2 по катионному составу всегда будут смешанными (*Ca-Na*, *Na-Mg-Ca* и др.).

Терригенная верхнепермская формация Предуралья мощностью до 300–500 м, как указывалось, является продуктом седиментогенеза в лагунно-морских, морских и лагунно-континентальных бассейнах, в которые на протяжении десятков миллионов лет происходил снос обломочного материала за счёт разрушения магматических и метаморфических образований горно-складчатого Урала. Анализом петрографического состава установлено, что в обломочном материале верхнепермских глинистых песчаников, являющихся основными коллекторами содовых вод, содержится (%): кремнистых пород и кварца 10–40, серпентинитов 5–30, порфиритов 5–25, кислых эффузивов 5–10, слюд 5–15, полевых шпатов и карбонатов по 5–15. Полевые шпаты представлены в основном смешанными *Ab-An* разновидностями: олигоклазом, андезином и др. Исходным веществом для них явились первичные эндогенные алюмосиликаты кристаллических пород Урала.

Цемент песчаников преимущественно глинистый и карбонатно-глинистый. По степени уплотнения — это слабо- и среднелитифицированные осадки, соответствующие стадиям позднего диагенеза и раннего катагенеза. Тип водопроницаемости — поровый и трещинно-поровый. Более плотным сложением отличаются порово-трещинные алевролиты, а также глины и образовавшиеся из них при литификации аргиллиты, обладающие микротрещиноватостью.

Из приведённых литолого-минералогических данных следует, что в Волго-Уральском бассейне при воздействии инфильтрационных вод на породы указанного состава в результате гидролиза полевошпатовых алюмосиликатных пород с параллельно протекающим выщелачиванием хорошо растворимых карбонатов возможно формирование содовых вод, среди катионов которых будут превалировать щёлочноземельные компоненты, т. е. вод первой модификации. Но гидролитическими процессами в полиминеральных сильно карбонатизированных полевошпатовых породах вряд ли можно объяснить происхождение $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод второй модификации.

При углекислотном выветривании алюмосиликатов накопление Na_2CO_3 в растворе начинается с насыщения его CaCO_3 . Этот вывод вытекает из

¹ Кинетика гидролитических процессов в алюмосиликатах изложена в главе 6.

Рис. 2.20. Поведение Ca^{2+} и Na^+ по мере роста минерализации содовых вод

различной растворимости солей CaCO_3 и Na_2CO_3 . Но, как оказалось, с увеличением M от 0,2 до 1,2 г/л концентрация натрия неуклонно возрастает (от 10 до 400 мг/л; см. рис. 2.4), а кальция, напротив, уменьшается (от 60 до 1 мг/л). Концентрация магния, как и кальция, снижается от 50 до 1 мг/л. На рисунке 2.20 показаны сопряжённые фигуративные точки молярных концентраций натрия и кальция. Из него хорошо виден стехиометрический характер поведения этих катионов:

на какую величину происходит рост концентрации натрия, на такую же снижается концентрация кальция. Поскольку кальций и натрий в содовых водах связаны главным образом с карбонатным ионом, аналогичная зависимость от M содовых вод свойственна NaHCO_3 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (рис. 2.21).

Обратная связь между кальцием и натрием в содовых водах отчётливо видна и на рисунке 2.22.

Таким образом, в наиболее минерализованных содовых водах содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ составляет всего 10–40 мг/л, тогда как растворимость CaCO_3 даже при низких концентрациях CO_2 (< 50 мг/л) достигает 500 мг/л. Следовательно, характер накопления соды в подземных водах сильно отличается от того, который должен быть в случае выщелачивания полевошпатовой части пород.

Все приведённые зависимости, установленные на конкретных аналитических данных по гидрогеохимии Волго-Уральского бассейна, явно не согласуются с гидролитической моделью образования HCO_3^- -Na вод. Вместе с тем они дают основание для предположения о существовании природного

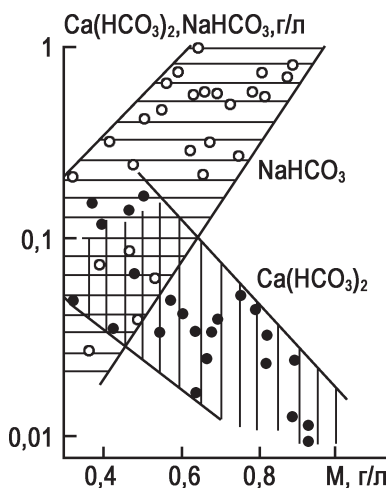
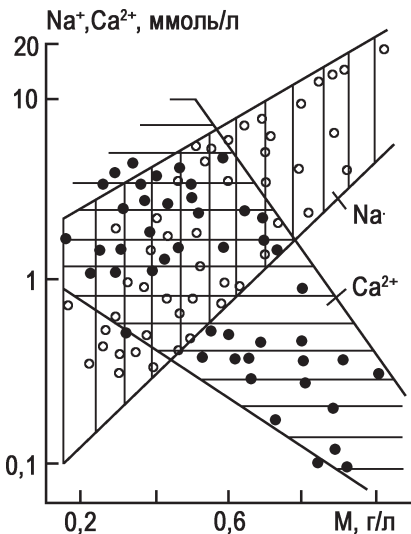


Рис. 2.21. Связь между NaHCO_3 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в содовых водах

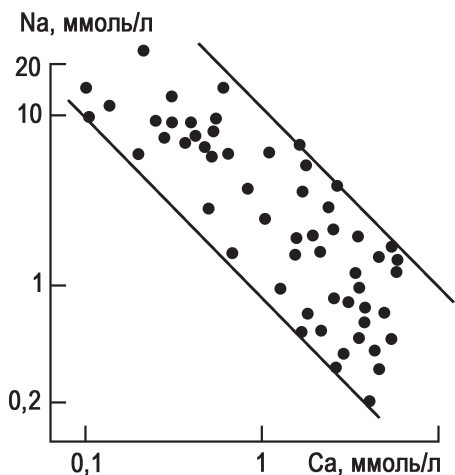


Рис. 2.22. Связь между Ca^{2+} и Na^+ в содовых водах

механизма, регулирующего поступление в раствор натрия и одновременный вывод из него кальция. Эти соображения и заставили нас обратиться к обменно-адсорбционной концепции формирования HCO_3 -Na вод. Реакции катионного обмена между твёрдой и жидкой фазами носят обратимый характер, однако ввиду того, что кальций обладает в 4–5 раз более высокой,

чем натрий, энергией поглощения, они более интенсивно протекают слева направо. Вследствие этого при отсутствии в породах легкорастворимых сульфатов и хлоридов могут образоваться почти «чистые» содовые воды.

2.2.2. Экспериментальные исследования и физико-химическое моделирование. Обсуждение результатов.

Для выяснения роли обменно-адсорбционных процессов в формировании HCO_3 -Na вод выполнен комплекс литолого-гидрогеохимических работ, включающий петрографические, термические и рентгеноструктурные исследования, анализ ПК верхнепермских пород (>200 определений) и физико-химическое моделирование ионного обмена в системе «вода – порода». Пробы терригенных пород (песчаники, алевролиты, аргиллиты, глины) отбирались как из обнажений, так и из керна скважин глубиной до 150 м. Из интервалов отбора проб пород одновременно отбирались пробы подземных вод, что дало возможность сопоставить соответствующие литолого-гидрогеохимические данные.

Состав поглощённых катионов и ёмкость ПК определялись по методике К.К. Гедройца [1975], несколько видоизменённой применительно к литолого-гидрогеохимическим условиям Волго-Уральского бассейна. Предварительно навеска (30 г) породы, измельчённой до преобладающей фракции, трижды отмывалась 60%-м этиловым спиртом от легкорастворимых солей. Состав катионов ПК при этом не изменяется, так как спирт подавляет обменно-адсорбционные процессы. После этого высушенная навеска (10 г) в течение 3-х мин. подвергалась воздействию 1N раствора

NH_4Cl . Затем перенесённый на фильтр осадок 6–8 раз промывался таким же раствором NH_4Cl до получения 500 мл фильтрата. В фильтрате определялись концентрации кальция, магния, натрия и калия, вытесненных из ПК аммонийным ионом. Вследствие того, что при обработке породы NH_4Cl в фильтрат поступают не только адсорбированные на глинистых частицах катионы, но частично переходят из твёрдой фазы $CaCO_3$ и $CaSO_4$, в полученные определения вносилась поправка на кальций. Результаты анализов пересчитывались на 100 г породы и выражались в ммоль/100 г.

Установлено, что обменно-адсорбционные свойства терригенных верхнепермских пород, прежде всего, зависят от их литологии и глубины залегания. Ёмкость ПК пород в зоне гидрокарбонатных вод изменяется в широком диапазоне — от 4–10 до 65–85 ммоль/100 г. Обычно она составляет 20–40 ммоль/100 г (табл. 2.4, №№ 1–29), а средневзвешенная величина для всех литологических разностей верхнепермских пород — 33,2 ммоль/100 г (табл. 2.5).

Таблица 2.4

**СОСТАВ ПОГЛОЩЁННОГО КОМПЛЕКСА ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД
В ЗОНЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ ВОД**

№№ проб	Глубина отбора пробы, м	Порода, возраст	Поглощённые катионы, мг/100г, ммоль/100г, %-моль				Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa}{rNa+rK}$	Индекс состава подземных вод
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	15	Песчаник, P_2kz	232,5 11,6 68,4	60,2 5,0 29,5	8,51 0,37 2,1	— — —	17,0	31,4	C^{MgCa}
2	3	Алевролит, P_2u	881,2 43,97 89,1	50,3 4,13 8,4	19,1 0,83 1,7	14,5 0,37 0,8	49,3	36,6	C^{Ca}
3	2	Песчаник, P_2kz	593,1 29,6 94,4	6,3 0,52 1,7	19,1 0,83 2,7	14,3 0,37 1,2	31,3	24,7	C^{MgCa}
4	1	Аргиллит, P_2kz	650,6 32,47 73,6	126,2 10,44 23,7	9,66 0,42 1,0	28,8 0,74 1,7	44,1	28,0	C^{Ca}
5	20	Алевролит, P_2kz	208,2 10,39 50,0	121,6 10,0 48,2	8,51 0,37 1,8	— — —	20,8	28,1	C^{MgCa}
6	30	Песчаник, P_2kz	297,6 14,85 91,7	— — —	26,4 1,15 7,1	7,8 0,2 1,2	16,2	11,0	C^{MgCa}

Таблица 2.4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	31	Аргиллит, P_2u	390,8 19,5 55,2	170,2 14,0 39,6	24,8 1,08 3,1	29,7 0,76 2,1	35,3	10,6	C^{Ca}
8	55	Песчаник, P_2kz_1	316,6 15,8 58,3	123,0 10,12 38,5	12,6 0,55 2,1	11,7 0,3 1,1	26,3	18,6	C^{MgCa}
9	45	Песчаник, P_2u	637,3 31,8 78,8	85,1 7,0 17,4	36,6 1,59 3,8	— — —	40,4	20,0	C^{Ca}
10	2	Песчаник, P_2kz	1266 63,18 94,8	26,0 2,14 3,2	14,0 0,61 0,9	29,5 0,76 1,1	66,6	46,1	C^{MgCa}
11	26	Песчаник, P_2kz_2	526,9 26,29 91,8	12,0 0,99 3,5	26,4 1,15 4,0	8,0 0,2 0,7	28,6	19,5	C^{CaMg}
12	22	Алевролит, P_2kz	485,8 24,24 85,7	30,1 2,50 8,8	26,0 1,13 4,0	15,8 0,43 1,5	28,3	15,34	C^{MgCa}
13	30	Песчаник, P_2kz	351,3 17,53 59,1	128,1 10,5 35,4	27,8 1,21 14,1	16,2 0,4 20,8	29,7	10,9	C^{MgCa}
14	26	Аргиллит, P_2u	1182 58,97 86,8	53,9 4,44 6,5	97,7 4,25 6,3	11,7 0,3 0,4	68,0	12,9	C^{NaCa}
15	120	Алевролит, P_2kz	296,2 14,78 41,7	75,1 6,17 17,4	321,4 13,98 39,4	21,2 0,54 1,5	35,5	1,0	C^{Na}
16	105	Аргиллит, P_2kz	337,5 16,84 45,9	68,8 5,66 15,5	312,7 13,61 37,1	21,2 0,54 1,5	36,7	1,2	C^{Na}
17	81	Глина, P_2u	525,0 26,2 69,2	60,8 5,0 13,2	136,8 5,95 15,8	27,3 0,7 1,8	37,9	3,9	C^{Na}
18	90	Песчаник, P_2kz_2	282,6 14,1 52,9	72,9 6,0 22,3	151,7 6,6 24,8	— — —	26,7	2,1	C^{Na}
19	90	Песчаник, P_2kz_2	104,2 5,2 32,2	60,2 5,0 31,0	136,8 5,95 36,7	— — —	16,2	0,9	C^{Na}
20	130	Песчаник, P_2u	— — —	48,6 4,0 40,2	136,8 5,95 59,8	— — —	10,0	0	C^{Na}

Таблица 2.4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
21	140	Песчаник, P_2kz	298,6 14,9 53,3	60,8 5,0 17,9	185,1 8,05 28,8	— — —	28,0	1,9	C^{Na}
22	75	Аргиллит, P_2kz	241,7 12,06 49,1	91,5 7,50 26,2	197,3 8,58 29,9	20,8 0,53 1,8	28,9	1,3	C^{Na}
23	65	Песчаник, P_2kz	179,4 8,95 38,6	91,5 7,50 32,3	144,8 6,30 27,2	17,4 0,45 1,9	23,2	1,3	C^{Na}
24	80	Песчаник, P_2kz	317,6 15,85 52,2	121,6 10,0 33,0	103,5 4,5 14,8	— — —	30,4	3,5	C^{Na}
25	90	Песчаник, P_2kz_1	208,4 10,4 48,7	60,8 5,0 23,5	136,8 5,95 27,8	— — —	21,4	1,7	C^{Na}
26	105	Алевролит, P_2kz_1	352,7 17,6 47,7	170,2 14,0 38,0	103,7 4,51 12,2	29,5 0,76 2,1	36,9	3,3	C^{Na}
27	99	Алевролит, P_2kz	147,5 7,36 34,1	85,4 7,0 32,4	155,9 6,78 31,4	17,4 0,45 2,1	21,6	1,0	C^{Na}

Рост ёмкости ПК пород обеспечивается в той или иной степени за счёт всех четырёх адсорбированных катионов — кальция, натрия, магния и калия. Все они имеют положительную линейную связь с ёмкостью ПК. Однако наибольший вклад в неё вносят Ca^{2+} и Na^+ , тогда как Mg^{2+} и особенно K^+ существенного значения не представляют (рис. 2.23, 2.24, табл. 2.5).

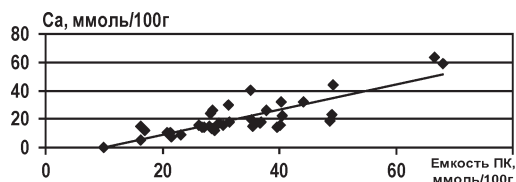
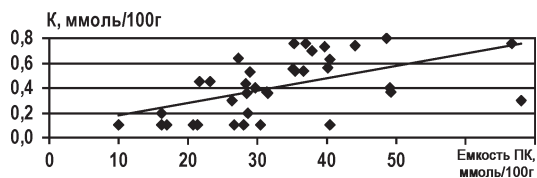
Рис. 2.23. Зависимость ёмкости ПК от концентрации Ca^{2+} Рис. 2.24. Вклад K^+ в ёмкость ПК

Таблица 2.5

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПК
ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД ($N=36$)**

Наименование характеристик	Н, м	Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa}{(rNa+rK)}$	Адсорбированные катионы			
				Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
\bar{X}	62,72	33,22	9,66	20,70	6,10	6,76	0,41
S^2	1762,15	160,78	149,30	182,30	12,13	37,90	0,06
S	41,98	12,68	12,22	13,50	3,48	6,16	0,24
$Sr, \%$	66,93	38,17	126,46	65,24	57,05	91,01	58,36
A	0,24	0,89	1,41	1,65	0,43	0,96	0,07
E	−1,01	1,35	1,17	3,08	−0,09	0,32	−1,27
Z_A	0,22	1,49	2,41	2,70	1,37	2,33	0,86
Z_E	−0,47	1,14	1,01	2,51	−0,14	0,38	−7,83

Максимальные концентрации адсорбированных катионов (30–85 ммоль/100 г) наблюдаются у тонкодисперсных осадков — глин и аргиллитов. Ёмкость обмена глинистых песчаников и алевролитов обычно составляет 20–40 ммоль/100 г, но в отдельных случаях достигает 70 ммоль/100 г. *Высокая ёмкость ПК верхнепермских пород*, как показали минералогические и рентгеноструктурные исследования, *связана с гидрослюдисто-сметитовым составом слагающего их глинистого вещества. Вследствие направленного характера обменно-адсорбционные процессы могут оказать сильное метаморфизующее воздействие на состав подземных вод. При средней ёмкости ПК 20–30 ммоль/100 г и пористости водовмещающих пород n 0,2 в 1 л раствора потенциально может перейти >2000 ммоль (40 г) катионов, что на два порядка больше их фактической концентрации в пресных водах.*

Состав поглощённых оснований изменчив — кальциевый, магниевый, кальциевый, кальциево-натриевый и смешанный трёхкомпонентный (рис. 2.25), что объясняется как гидрохимическими особенностями позднепермского седиментогенеза, когда был сформирован первичный ионно-солевой комплекс пород, так и последующими процессами катионного обмена с вторгшимися в них инфильтрационными подземными водами. В ПК присутствуют (%): Ca^{2+} 0–95, Mg^{2+} 3–47, Na^+ 1–60, K^+ 0,4–2,5. Соотношение между щелочными и щёлочноземельными компонентами, являющееся показателем генетического облика ПК, зависит также от литологии пород и интенсивности инфильтрационного водообмена, которая является в общем случае функцией глубины. Зависимость обменных оснований от литологии пород видна на указанном рисунке 2.25. Пробы слабопроницаемых глин и аргиллитов, в значительной степени сохранив-

шие сингенетичный (натриевый или «морской») тип ПК, размещаются в основном в центральной части графика. Пробы более проницаемых песчаников и алевролитов занимают верхнюю правую его часть. ПК этих проб претерпел более существенные изменения под влиянием инфильтрационных вод, в результате чего приобрёл «континентальный» кальциево-магниевый облик поглощённых оснований. Из этого графика также хорошо видны различия ёмкости ПК песчаных (<40 ммоль/100 г) и глинистых (>40 ммоль/100 г) пород.

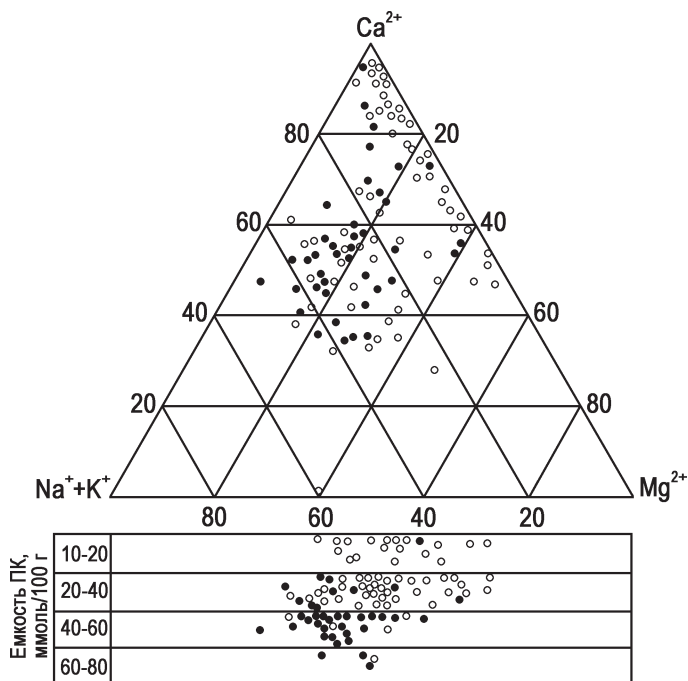


Рис. 2.25. Состав ПК верхнепермских отложений (залитые значки — глины и аргиллиты, незалитые — песчаники и алевролиты)

Роль инфильтрационного водообмена в трансформации состава адсорбированных катионов ПК верхнепермских пород видна из следующих особенностей. В самой верхней, наиболее промытой части разреза (0–50 м), соответствующей зоне $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод, в ПК пород ёмкостью 20–70 ммоль/100 г доминирует кальций (60–95%, или 0,3–1,3 г/100 г), а натрий занимает резко подчинённое положение (1–7% или 0,01–0,04, редко до 0,1 г/100 г). Величина $r\text{Ca}/(r\text{Na}+r\text{K})$ составляет 10–30 и выше, что отвечает «континентальному» типу ПК (см. табл. 2.4, №№ 1–14, рис. 2.26 и 2.27). Коэффициент парной корреляции отношения $r\text{Ca}/(r\text{Na}+r\text{K})$ с Na^+ и Ca^{2+} составляет соответственно

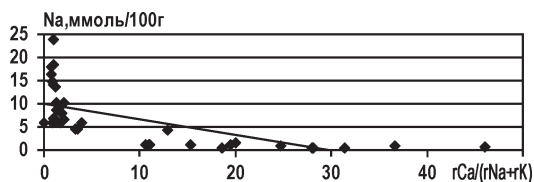


Рис. 2.26. Связь между величиной отношения $rCa/(rNa+rK)$ и Na^+ ПК

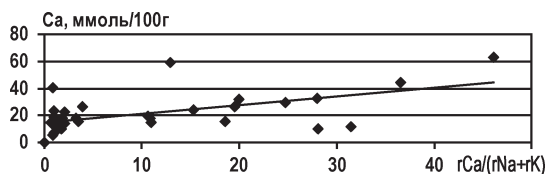


Рис. 2.27. Связь между величиной отношения $rCa/(rNa+rK)$ и Ca^{2+} ПК

–0,67 и +0,58 (табл. 2.6). Ёмкость ПК и его компоненты распределены в соответствии с нормальным законом (Z_A и Z_E 0,4–2,7; см. табл. 2.5).

Таблица 2.6

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ МАТРИЦА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПК
ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД ($N=36$)**

Параметры	Н, м	Ёмкость ПК	$\frac{rCa}{(rNa+rK)}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
Н, м	1	–0,18	–0,75	–0,53	0,16	0,61	0,02
Ёмкость ПК, ммоль/100г		1	0,30	0,84	0,03	0,20	0,53
$rCa/(rNa+rK)$			1	0,58	–0,13	–0,67	–0,06
Ca^{2+}				1	–0,22	–0,19	0,28
Mg^{2+}					1	–0,05	0,31
Na^+						1	0,32
K^+							1

В самой верхней части разреза пробы сильно выветрелых пород (особенно песчаников), отобранные из обнажений, содержат значительно меньшее количество адсорбированного натрия, чем пробы, взятые из керна скважин. Учитывая гидрохимические особенности позднепермского седиментогенеза, выразившиеся в широком развитии солёных и слабосолёных (натриевых) водоёмов, следует полагать, что преимущественно кальциевый ПК пород этой зоны является эпигенетическим. Он был перерождён из ПК «морского» типа в мезозойско-кайнозойский субэвральный этап развития бассейна под воздействием вторгшихся в породы инфильтрогенных щёлочноземельных вод.

С увеличением глубины залегания верхнепермских отложений, по мере снижения скорости движения подземных вод и степени проницаемости пород,

состав адсорбированных катионов существенно меняется, тогда как ёмкость обмена пород не претерпевает заметных изменений и остаётся довольно высокой (20–40 ммоль/100 г). В интервале 50–150 м концентрация поглощённого натрия резко возрастает (до 40–60% или 0,32–0,43 г/100 г), а кальция, напротив, уменьшается до 0,3–0,1 г/100 г (рис. 2.28, 2.29). Такое же поведение с глубиной щелочных и щёлочноземельных элементов, как мы видели (см. рис. 2.17–2.19), свойственно и подземным водам.

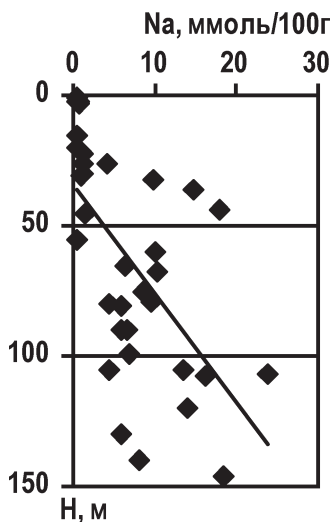


Рис. 2.28. Изменение концентрации Na^+ в ПК верхнепермских пород с глубиной

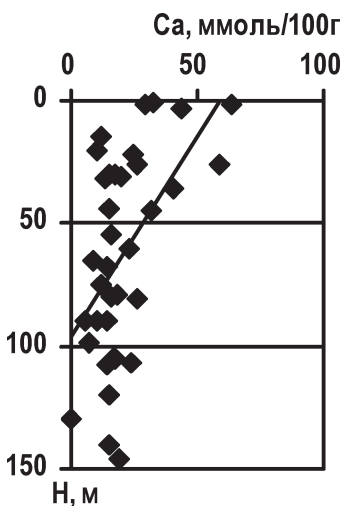


Рис. 2.29. Изменение концентрации Ca^{2+} в ПК верхнепермских пород с глубиной

Отчётливая тенденция роста с глубиной концентрации натрия в ПК пород в разрезах отдельных скважин показана также на рис. 2.30.

Приведённые графо-аналитические данные распределения натрия и кальция в ПК верхнепермских пород полностью соответствуют поведению с глубиной этих ионов и в подземных водах этих отложений. Именно в породах, богатых адсорбированным натрием, и образуются HCO_3^-Na воды. Таким образом, по мере увеличения глубины натрий и кальций в ПК пород и в подземных водах ведут себя разнонаправленно. Концентрация натрия и в растворе, и в ПК терригенных пород растёт, тогда как кальция, напротив, уменьшается и в жидкой, и в твёрдой фазах. Вследствие этого величина отношения $rCa/(rNa+rK)$ снижается с 30–50 до 1,3–0,8 (см. табл. 2.4, рис. 2.31).

Наиболее высокие концентрации натрия установлены в глинах и ар-гиллитах, что обусловлено их весьма низкой поровой проницаемостью,

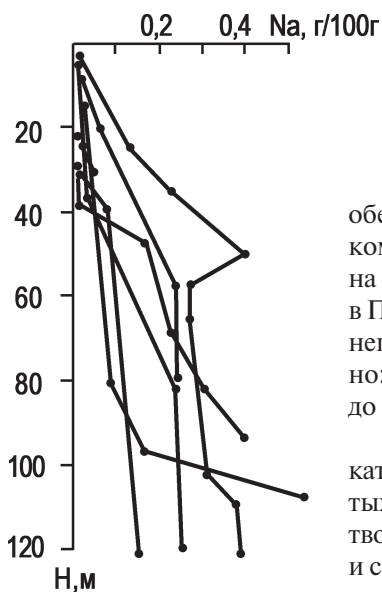


Рис. 2.30. Изменение концентрации Na^+ в ПК верхнепермских пород в разрезах отдельных скважин

обеспечивающей сохранность от десорбции компонентов ПК, унаследованных от бассейна седиментации. Содержание магния и калия в ПК пород не зависит от их положения в верхнепермском разрезе и изменяется беспорядочно: Mg^{2+} — от нескольких до 170, K^+ — от 0 до 30 мг/100 г.

Приведённый состав адсорбированных катионов характерен для терригенных глинистых пород, в которых отсутствуют легкорастворимые соли — гипс и галит, благодаря чему и создаются условия для образования подземных HCO_3^-Na вод. В терригенных загипсованных породах, залегающих ниже зоны содовых

вод, кинетика и гидрогеохимические последствия обменно-адсорбционных процессов, как будет показано далее (см. главу 3), несколько иные.

Таким образом, сопоставление экспериментальных и натурных данных показало очень тесную связь между катионами, находящимися в гидратированном и поглощённом состояниях. Именно в породах с ПК «морского»

типа, богатых адсорбированным натрием, и заключены щелочные гидрокарбонатные натриевые воды. В исследуемом регионе не известны случаи, чтобы «чистые» содовые воды содержались в породах, в ПК которых натрия было бы < 100–150 мг/100 г (30–35%). В этой связи представляют интерес результаты литолого-гидрогеохимических исследований, выполненные в одной из скважин, вскрывшей на полную мощность зону гидрокарбонатных вод и верхнюю часть сульфатной гидрогеохимической зоны (рис. 2.32).

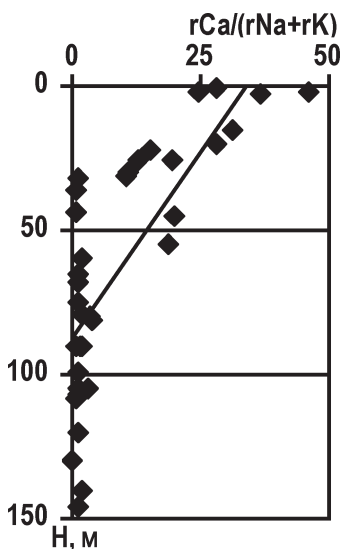
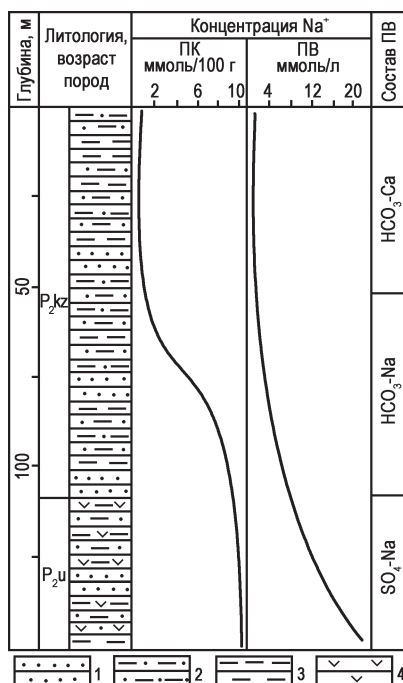


Рис. 2.31. Изменение отношения $rCa/(rNa+rK)$ в ПК с глубиной

Рис. 2.32. Поведение Na^+ в ПК верхнепермских пород и подземных водах (ПВ) с глининой

1–4 — породы: 1 — песчаники; 2 — алевролиты; 3 — аргиллиты, глины; 4 — гипсы



Из этого рисунка явствует, что в верхней части разреза (<50 м), где воды имеют HCO_3 -Ca состав, ПК терригенных пород обеднён натрием (0,4–1,2 ммоль/100 г). Обменные позиции в ПК заняты адсорбированным кальцием. Это, разумеется, не означает, что кальций ПК является источником этого катиона в гидрокарбонатных водах. Им служит карбонатное вещество водовмещающих пород. Подобная ситуация указывает лишь на то, что литолого-гидрогеохимическая система « HCO_3 -Ca вода — ПК пород» находится в состоянии адсорбционного равновесия.

Ниже, в интервале 60–120 м, концентрация натрия в ПК водовмещающих глинистых песчаников и алевролитов увеличивается до 6–12 ммоль/100 г. Как раз в этом интервале и находятся HCO_3 -Na воды. На ещё большей глубине (до 150–200 м) в загипсованных породах с натриевым типом ПК (Na^+ 10–24 ммоль/100 г) заключены солёные SO_4 -Na воды, которые также образуются под влиянием обменно-адсорбционных процессов.

Неоднократно проиллюстрированное полное соответствие состава преобладающих катионов ПК пород и катионов содержащихся в них подземных вод не оставляет сомнений в том, что главным процессом, обеспечивающим формирование чистых HCO_3 -Na вод, является обменная адсорбция в системе «вода — порода».

Обменно-адсорбционная природа HCO_3 -Na вод подтверждается также и результатами экспериментального физико-химического моделирования по взаимодействию воды с верхнепермскими терригенными породами, в ПК которых содержатся различные количества адсорбированного натрия (0,01–0,3 г/100 г). При изготовлении водных вытяжек использовалась дождевая вода SO_4 - HCO_3 -Mg-Ca состава с M 72,6 мг/л и кислой реакцией среды (pH 6,4), отобранная в исследуемом регионе (с. Татарские Озерки). Ионы натрия в ней вообще отсутствовали. Соотношение воды и породы составляло 5:1, время настаивания при периодическом перемешивании —

1 сут. Это наиболее оптимальные условия эксперимента, позволяющие исследовать гидрогеохимические условия зоны гипергенеза [Мартынова, Часовникова, 1976; Формирование..., 1979]. Односуточного взаимодействия между водой и породой вполне достаточно для полного завершения процессов катионного обмена, которые, как указывалось, протекают с очень высокой скоростью. В то же время можно полностью исключить возможное влияние на состав раствора гидролитических процессов в алюмосиликатах.

Мгидрокарбонатных и сульфатно-гидрокарбонатных вытяжек по сравнению с исходным растворителем (дождевая вода) возросла в 2–11 раз и составила 171–716 мг/л (табл. 2.7). Величина pH раствора по сравнению с исходным растворителем (pH 6,37) увеличилась более чем на 2 единицы и достигла 8,81, т.е. вода приобрела отчётливый щелочной облик. Среди вытяжек выделяются 3 геохимические разновидности:

- 1) SO_4 - HCO_3 - Mg - Ca вытяжки типа II (№№ 1–4);
- 2) SO_4 - HCO_3 - Ca - Na слабовыраженного типа I (№№ 7–9);
- 3) HCO_3 - Na или «чистые» содовые (№№ 10–12).

В вытяжках первой разновидности $NaHCO_3$ отсутствует. Прирост M (71–177 мг/л) обеспечивается в основном за счёт $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Содержание натрия очень низкое (3,6–16,5 мг/л). Пробы пород отобраны на небольших глубинах (<45 м) в зоне распространения HCO_3 - Ca вод. ПК их представлен в основном щёлочноземельными элементами, концентрация натрия составляет 10–30 мг/100 г.

Вытяжки второй разновидности отличаются относительно небольшим содержанием $NaHCO_3$ (24,3–26,8%). M их относительно вытяжек первой разновидности повышается до 197–475 мг/л, а натрия до 114 мг/л. Глубина отбора проб 31–75 м из зоны HCO_3 - Mg - Ca вод.

Вытяжки третьей разновидности отличаются высоким содержанием $NaHCO_3$ (74,3–82,4%). Породы залегают на глубине до 140 м и включают HCO_3 - Na воды. В ПК пород преобладает натрий (100–300 мг/л).

Некоторые вытяжки имеют HCO_3 - SO_4 - Na и SO_4 - Na - Ca состав, M 0,72 и 2,5 г/л (см. табл. 2.7, №№ 5 и 6). Концентрация натрия в них составляет 192 и 241 мг/л. Формирование этих содово-глауберовых ($NaHCO_3$ 8,0, Na_2SO_4 74,5%) и глауберо-гипсовых (Na_2SO_4 26,2, $CaSO_4$ 58,9%) растворов происходит в результате экстракции из пород $Ca(HCO_3)_2$, $CaSO_4$ и последующих реакций с адсорбированным натрием ПК.

Водная вытяжка, как известно, отражает общий состав ионно-солевого комплекса пород, составными частями которого являются, кроме водорастворимых минералов, поровые растворы и адсорбированные ионы. Именно с выщелачиванием атмосферной водой карбонатов из пород в растворе вначале появились ионы кальция и магния, которые в дальнейшем путём обменной адсорбции вытеснили из ПК эквивалентное количество натрия. На связь содовых вытяжек с обменно-адсорбционными

Таблица 2.7
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ И ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД

№№ проб	Пункт и глубина отбора пробы, м	Порода, её возраст	pH	M, г/л	Компоненты, мг/л, %-моль						Индекс состава воды	
					HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	11	12
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Атмосферная вода												
1	Татарские Озерки		6,37	72,6	30,5 50,0	23,0 48,0	0,70 2,0	16,0 80,0	2,4 20,0	—	—	SC ^{MgCa} _{II}
Водные вытяжки												
1	Тузлукушево, 45,5 Разность, мг/л	Песчаник, P _{2u}	7,85	171,3 +98,7	91,5 65,2 +61,0	33,6 30,4 +10,6	3,55 4,4 +2,85	20,8 49,1 +4,8	5,35 20,3 +2,95	16,5 31,6 +16,5		SC ^{MgNaCa} _{II}
2	Акбарисово, 7,0 Разность, мг/л	Песчаник, P _{2u}	7,44	143,6 +71,0	79,3 66,3 +48,8	23,0 24,5 0,0	6,38 9,2 +5,68	23,6 60,2 +7,6	7,78 32,7 +5,38	3,56 7,1 +3,56		SC ^{MgCa} _{II}
3	Барьяза, 45 Разность, мг/л	Песчаник, P _{2kz}	7,84	177,0 +104,4	109,0 74,1 +78,5	23,0 20,0 0,0	4,96 5,9 +4,26	26,4 59,4 +10,4	8,27 30,6 +5,87	5,40 10,0 +5,40		SC ^{MgCa} _{II}
4	Новоалькино, 5,5 Разность, мг/л	Песчаник, P _{2kz}	7,50	163,2 +90,7	89,1 66,4 +58,6	28,8 27,3 +5,8	4,96 6,3 +4,28	36,9 92,9 +20,9	— — -2,4	3,56 7,1 +3,56		SC ^{Ca} _{II}
5	Нуреево, 95 Разность, мг/л	Алевролит, P _{2u}	8,70	716,4 +643,8	134,2 22,5 +103,7	355,4 75,5 +332,4	7,1 2,0 +6,4	26,5 13,5 +10,5	1,2 1,0 -1,2	192,0 85,5 +192,0		CS ^{Na} _{II}
6	Карабаш, 130 Разность, мг/л	Песчаник, P _{2u}	7,48	2490 +2417	79,3 3,6 +48,8	1647 93,7 +1624	36,2 2,7 +35,5	449,0 62,5 +433,0	37,2 8,6 +34,8	241,0 28,9 +241,0		S ^{NaCa} _{II}

Таблица 2.7 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	Тузлукушево, 31 Разность, мг/л	Аргиллит, P_2u	8,01	197,2 +124,6	120,8 77,9 +90,3	23,0 18,9 0,0	2,84 3,2 +2,14	18,8 38,2 +2,8	4,62 15,4 +2,22	27,1 46,4 +27,1	C_{CaNa}^I
8	Новотавларово, 75 Разность, мг/л	Песчаник, P_2u	8,41	218,9 +146,3	100,1 57,3 +69,6	54,8 39,9 +31,8	2,84 2,8 +2,14	16,4 30,5 +0,4	— — -2,4	44,8 69,5 +44,8	SC_{CaNa}^I
9	Нуреево, 60 Разность, мг/л	Аргиллит P_2u	8,62	474,5 +401,9	176,0 45,7 +145,5	158,0 52,1 +135,0	4,96 2,2 +4,26	17,6 14,3 +1,6	3,89 5,2 +1,49	114,0 80,5 +114,0	CS_{II}^{Na}
10	Чуганак, 90 Разность, мг/л	Песчаник, P_2kz	8,72	351,8 +279,2	226,0 85,2 +195,5	23,0 11,1 0,0	5,67 3,7 +4,97	1,20 1,4 -14,8	0,73 1,4 -1,67	95,2 97,2 +95,2	C_1^{Na}
11	Карабаш, 90 Разность, мг/л	Песчаник, P_2kz	8,78	372,8 +300,2	23,8 84,4 +207,5	23,0 10,4 0,0	8,51 5,2 +7,81	2,0 2,2 -14,0	0,24 0,4 -2,16	101,0 97,4 +101,0	C_1^{Na}
12	Малый Кельтей, 140 Разность, мг/л	Песчаник, P_2u	8,81	390,9 +318,3	234,0 76,5 +203,5	42,3 17,5 +19,3	10,6 6,0 +9,9	2,0 2,2 -14,0	— — -2,40	102,0 97,8 +102,0	C_1^{Na}

Примечание: знак «-» означает уменьшение концентрации компонента после взаимодействия растворителя с породой, знак «+» — увеличение.

явлениями в системе «вода — порода», в частности, указывает наблюдаемое в процессе опыта поглощение из раствора щёлочноземельных элементов с одновременным переходом в него эквивалентного количества ионов натрия и калия, которых изначально в растворе вообще не было. В некоторых вытяжках (№№ 2, 3) отмечалось почти полное поглощение ионов кальция и магния, перешедших в раствор за счёт выщелачивания карбонатных минералов, а также поглощение этих же элементов и из исходного растворителя. Всё это указывает, с одной стороны, на высокую способность верхнепермских пород к катионному обмену с водой и большую скорость протекания процесса, а с другой — на подчинённость его принципу эквивалентности взаимодействующих ионов, вытекающему из закона действующих масс.

Что касается процессов гидролиза алюмосиликатов, протекающих по внутридиффузионному механизму и вследствие этого имеющих низкую скорость, то они не могли за столь короткое время взаимодействия воды с породой (1 сутки) обеспечить образование содовой составляющей раствора. Сода в нём могла появиться только в результате быстротекущих обменно-адсорбционных процессов.

Надо подчеркнуть близость химического состава водных вытяжек из пород и циркулирующих в них подземных вод (табл. 2.8). Всем пробам подземных вод HCO_3^-Na состава соответствуют вытяжки того же HCO_3^-Na состава (№№ 4—7).

Таблица 2.8

СОПОСТАВЛЕНИЕ СОСТАВОВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД И НАХОДЯЩИХСЯ В НИХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Водные вытяжки	Подземные воды
$M\ 0,15 \frac{HCO^3\ 93\ Cl\ 7}{Ca\ 58\ Mg\ 32\ Na\ 10}$	$M\ 0,34 \frac{HCO^3\ 88\ SO^4\ 6\ Cl\ 6}{Ca\ 75\ Mg\ 14\ Na\ 11}$
$M\ 0,14 \frac{HCO^3\ 65\ SO^4\ 25\ Cl\ 10}{Ca\ 50\ Mg\ 33\ Na\ 8}$	$M\ 0,62 \frac{HCO^3\ 77\ SO^4\ 21\ Cl\ 2}{Ca\ 44\ Mg\ 42\ Na\ 14}$
$M\ 0,18 \frac{HCO^3\ 61\ SO^4\ 24\ Cl\ 15}{Ca\ 75\ Mg\ 14\ Na\ 11}$	$M\ 0,30 \frac{HCO^3\ 95\ SO^4\ 3\ Cl\ 2}{Mg\ 49\ Ca\ 20\ Na\ 22}$
$M\ 0,20 \frac{HCO^3\ 78\ SO^4\ 19\ Cl\ 3}{Na\ 46\ Ca\ 37\ Mg\ 17}$	$M\ 0,46 \frac{HCO^3\ 90\ SO^4\ 9\ Cl\ 1}{Na\ 44\ Mg\ 33\ Ca\ 23}$
$M\ 0,39 \frac{HCO^3\ 77\ SO^4\ 17\ Cl\ 6}{Na\ 98\ Ca\ 2}$	$M\ 0,64 \frac{HCO^3\ 89\ SO^4\ 8\ Cl\ 3}{Na\ 94\ Ca\ 4\ Mg\ 2}$
$M\ 0,14 \frac{HCO^3\ 97\ Cl\ 3}{Na\ 97\ Ca\ 2\ Mg\ 1}$	$M\ 0,50 \frac{HCO^3\ 94\ SO^4\ 5\ Cl\ 1}{Na\ 58\ Ca\ 5\ Mg\ 2}$
$M\ 0,35 \frac{HCO^3\ 93\ Cl\ 7}{Na\ 97\ Ca\ 2\ Mg\ 2}$	$M\ 0,50 \frac{HCO^3\ 84\ SO^4\ 15\ Cl\ 1}{Na\ 85\ Ca\ 9\ Mg\ 6}$

Ниже приведены сравнительные гидрогеохимические данные одного опыта:

$$\text{водная вытяжка} — M 0,4 \frac{HCO_3 \ 77 \ SO_4 \ 17 \ Cl \ 6}{Na \ 98 \ Ca \ 2} \ pH \ 8,8,$$

$$\text{подземные воды} — M 0,6 \frac{HCO_3 \ 89 \ SO_4 \ 8 \ Cl \ 3}{Na \ 94 \ Ca \ 4 \ Mg \ 2} \ pH \ 8,6.$$

Естественно, при сравнительном анализе этих природных и полученных опытным путём растворов обнаруживаются и некоторые различия, вызванные как условиями самого эксперимента, так и особенностями литолого-гидрогеохимического опробования скважин. В частности, более низкая *M* вытяжек по сравнению с подземными водами (на 0,2–0,4 г/л) объясняется небольшой продолжительностью опыта (односуточное настаивание), при котором не достигается равновесия в системе « $CaCO_3 - H_2O - CO_2$ ». В результате образуется ненасыщенный по $Ca(HCO_3)_2$ раствор с относительно невысокой *M*. Отсюда и низкие концентрации в нём натрия, поступающего по механизму обменной адсорбции.

Проводя такое сопоставление, следует также учитывать, что водная вытяжка, по существу, представляет точечное гидрогеохимическое опробование. Процессы же, под влиянием которых формируется химический состав подземных вод, многообразны и помимо растворения, выщелачивания и обменной адсорбции включают смешение вод, гидролиз, кристаллизацию солей и др.

Показателен, на наш взгляд, следующий пример. В одной из скважин при совместном гидрогеологическом опробовании верхнеказанских и уфимских песчаников, залегающих на глубине 87–141 м, была получена HCO_3 - SO_4 - Ca - Na вода типа II (сульфатно-натриевого) с *M* 1,7 г/л. Водные вытяжки из проб верхнеказанских песчаников, отобранных с глубины 90 м, и уфимских песчаников с глубины 130 м, по составу являются соответственно HCO_3 - Na типа I с *M* 0,35 г/л и SO_4 - Na - Ca типа II с *M* 2,5 г/л. Нетрудно заметить, что при смешении в соответствующей пропорции водных вытяжек можно получить раствор, по составу очень близкий к подземным водам, извлечённым из скважины.

В природных условиях метаморфизации подвергаются маломинерализованные HCO_3 - Ca воды, проникающие из верхних (не содержащих $NaHCO_3$) водоносных горизонтов в породы с «морским» обликом поглощённых оснований. В водах этих горизонтов содержание кальция достигает 70–80%, вследствие чего он, имея более высокую, чем натрий, энергию обмена, интенсивно вытесняет последний из ПК. Отсюда становится понятной движущая сила механизма, контролирующего соотношения между щелочными и щёлочноземельными компонентами в природных гидрокарбонатных водах (см. рис. 2.20–2.22).

Процессы катионного обмена, как уже указывалось, имеют обратимый характер, поэтому $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды могут сохраняться лишь в относительно спокойных гидрогеодинамических условиях, в слабопроницаемых глинистых породах. По мере миграции к зонам разгрузки (гидрографическая сеть) они поступают в иную литолого-гидрогеохимическую среду, вызывающую сдвиг ионообменной реакции справа налево, и в результате этого метаморфизуются в обратном направлении в $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ воды. Поэтому «чистые» содовые воды на территории Урало-Поволжья не имеют регионального развития и почти никогда не встречаются на поверхности в виде естественных водопроявлений.

Условия для формирования $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод были подготовлены всем ходом палеогидрогеологического развития региона в пермскую эпоху и последующие периоды. Именно к поздней перми, в целом соответствующей элизионному этапу, в результате седиментогенеза в водоёмах с различной солёностью (вплоть до рассольных) относится формирование ПК терригенных пород «морского» типа ($r\text{Na} > r\text{Ca}$). Существовавшее равновесие между седиментогенными водами и составными частями ионно-солевого комплекса пород (поровые растворы, адсорбированные ионы и водорастворимые минералы) способствовало насыщению ПК натрием.

С начала мезозоя на территории Волго-Уральского бассейна господствовал инфильтрационный (континентальный) режим, вызвавший коренную перестройку гидрогеологических условий и ионно-солевого комплекса верхнепермских осадков, слагающих верхний гидрогеологический этаж бассейна мощностью до 500–800 м. Сингенетичные породам седиментогенные воды неоднократно сильно разбавлялись и к настоящему времени полностью вытеснены и замещены инфильтрогенными. Это же относится и к поровым растворам, которые, как свидетельствуют специальные исследования, также не являются сингенетичными вмещающим их верхнепермским осадкам, а имеют в основной своей массе вторичное происхождение.

В случае сохранности первичных поровых растворов в указанных отложениях было бы естественным предположение об их высокой M , хлоридном или сульфатном составе, а при наличии палеоводоемов содового типа — о $\text{HCO}_3\text{-Na}$ составе поровых вод, в той или иной степени метаморфизованных под влиянием эпигенетических процессов. Однако аналитические данные М.Н. Соколова [1972] показывают, что поровые растворы глин, аргиллитов и алевролитов верхнепермского возраста обладают преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ и $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ составом с M 0,5–0,9 г/л. Иногда они Cl-Na , Cl-Mg или $\text{SO}_4\text{-Mg}$ с M до 1,2–1,5 г/л. Обращает на себя внимание факт полного отсутствия поровых растворов содового типа.

Глубокие изменения произошли также в составе адсорбированных ионов и водорастворимых минералов верхнепермских пород. Поглощённый натрий в обменном комплексе терригенных пород (песчаники, алевролиты, глины) верхней гидрогеодинамической зоны практически нацело

заменён на кальций метеогенных вод. Вымытыми из пород этой зоны оказались и легкорастворимые сульфатные соли, в результате чего в них сформировались пресные $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ воды. Высокие концентрации обменного натрия в ПК могли сохраниться лишь в условиях существенно глинистого типа разреза, слабых фильтрационных свойств верхнепермских терригенных пород и невысокой их водообильности. Именно в этих породах и образуются $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды, образующие соответствующую гидрогеохимическую зону мощностью до 50–100 м. Как указывалось, эта зона развита не повсеместно: она приурочена к слабопроницаемым «ядрам» водоразделов Волго-Уральской антеклизы и глубоким верхнепермским мульдам Предуральяского прогиба.

Значительно более благоприятная обстановка для сохранения натрия в ПК верхнепермских пород и сульфата кальция в них создавалась в зоне затруднённой циркуляции, где, как будет показано, в результате ионообменных процессов формируются $\text{SO}_4\text{-Na}$ воды.

Таким образом, *$\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды представляют закономерный итог геохимической эволюции подземной гидросферы Волго-Уральского и других седиментационных бассейнов со сходными гидрогеологическими условиями, выполненных терригенными сильно глинистыми морскими фациями. Они сформировались после того, как из морских и лагунно-континентальных терригенных пермских отложений были вытеснены седиментогенные минерализованные хлоридные воды, выщелочены хлоридные и сульфатные соли и создались необходимые условия для протекания реакции межфазового обмена кальция инфильтрогенных вод на адсорбированный натрий пород.*

2.3. Формирование углекислых содовых вод Кавказа

Общепризнано, что среди минеральных лечебных вод группа углекислых является одной из наиболее ценных. На базе этих вод функционируют такие известные курорты, как Кисловодск, Ессентуки, Боржоми, Дарасун, Аршан и др. Характерной особенностью большинства месторождений углекислых вод служит их приуроченность к районам молодой или современной вулканической деятельности, где существуют благоприятные условия для образования CO_2 термометаморфическим путём. Поэтому провинциями углекислых вод являются альпийские горные сооружения и сопредельные прогибы, современные геосинклинальные системы, а также древние орогены, омоложенные и активизированные в кайнозой.

Углекислые воды отличаются исключительным геохимическим разнообразием. *М* их обычно колеблется в пределах 1–35 г/л, содержание CO_2 в воде достигает 4–5 г/л, газовый фактор 1,5–4,6, иногда до 18 и более. В настоящее время известно около 30 типов минеральных углекислых вод.

Большинство из них относится к четырём классам: гидрокарбонатному, сульфатно-гидрокарбонатному, хлоридно-гидрокарбонатному и хлоридному. Среди них особый геохимический (и лечебный) интерес представляют содовые воды $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ состава соответственно Боржомского и Эссентукского типов. Представителями последнего в Грузии служат минеральные воды Зваре, Дзау и Ваяс-Цкаро. Месторождения указанных типов вод и явились главными объектами наших исследований. Эти воды занимают одно из ведущих мест среди гидроминеральных ресурсов Кавказа и Предкавказья. Проблема их образования и происхождения обсуждается давно, однако до настоящего времени многие аспекты её однозначно не решены и трактуются с различных позиций (И.М. Буачидзе, В.В. Иванов, И.Я. Пантелеев, Е.Г. Потапов, И.Н. Тугуши, С.С. Чихелидзе и др.). Разобрать и критически рассмотреть все взгляды на проблему формирования углекислых содовых вод довольно сложно и в данном случае вряд ли целесообразно. Отметим лишь, что главными конкурирующими концепциями образования их, как и содовых вод в целом, являются обменно-адсорбционная и гидролитическая.

2.3.1. Методика экспериментальных исследований

Процессы взаимодействия подземных вод с породами протекают в условиях значительного преобладания массы горных пород над массой воды. Поэтому данные водных и углекислотных вытяжек, приготовленных с традиционным отношением породы к воде 1:5 или 1:1, дают общие представления о количестве и составе содержащихся в породе водорастворимых солей.

Известно, что при прочих условиях состав и M водных и других видов вытяжек изменяются в зависимости от величины соотношения «порода: вода». В обычных водных вытяжках ионно-солевой комплекс породы меняется. Если вытяжка приготовлена с использованием не дистиллята, а водного раствора, равновесие в системе устанавливается за счёт перераспределения веществ между жидкой фазой и породой, т.е. изменяется ионно-солевой комплекс как раствора, так и породы. Отмеченные виды равновесия следует рассматривать как равновесия с изменённым ионно-солевым комплексом породы.

Теоретически можно представить себе такой водный раствор, который при взаимодействии с породой в определённых физико-химических условиях не будет претерпевать никаких химических изменений, равно как и порода. Концентрация солей (ионов) в таком растворе соответствует равновесию с неизменённым ионно-солевым комплексом породы. Получение таких растворов составляло цель наших экспериментов. Все опыты были выполнены на пробах пород месторождений углекислых минеральных вод Грузии, отчасти КМВ.

На рисунке 2.33 изображена схема аппаратуры, с помощью которой изучались процессы взаимодействия вод с породами в углекислой газовой среде. Она изготовлена из обыкновенного бытового сифона для газирования питьевой воды. Внеся в него простые, но существенные изменения, нам удалось создать лабораторную модель, имитирующую скважину, вскрывшую напорную воду, состав которой формируется в результате инфильтрационных процессов взаимодействия с породой и CO_2 . Опыт производится следующим образом: в баллон ёмкостью около 1500 см^3 помещаются измельчённая порода и вода с весовым соотношением 1:1. Баллон заполняется суспензией примерно на $\frac{2}{3}$ объёма с тем, чтобы оставалось пространство для перемешивания фаз. Туда же опускается металлическая трубка (2) диаметром 15 мм, на верхний конец которой надевается резиновое кольцо (5), удерживающее трубку в подвешенном состоянии и обеспечивающее герметизацию горлышка баллона. Трубка перфорирована в двух местах. Нижняя перфорированная часть трубки обёрнута бумажным фильтром (3), через который происходит фильтрование суспензии. На верхний отрезок трубки надевается резиновый клапан (4) обратного действия, пропускающий через себя основное количество газа, подающегося в баллон под заданным давлением.

Резиновый клапан предохраняет бумажный фильтр от разрыва при подаче газа. На горлышко баллона плотно навинчивается головка (6), снабжённая двумя патрубками, один из которых служит для подачи газа, а другой — для слива фильтрата после окончания опыта. Оба патрубка перекрываются вентилями (10). Один из них (на сливном патрубке) в течение всего опыта закрыт. Патрубок для подачи газа посредством резинового шланга (8) присоединяется к источнику газа. При открытом газопропускном вентиле суспензия механически взбалтывается.

Давление газа регулируется редуктором, снабжённым манометром. Оно постепенно увеличивается до нужного значения и далее

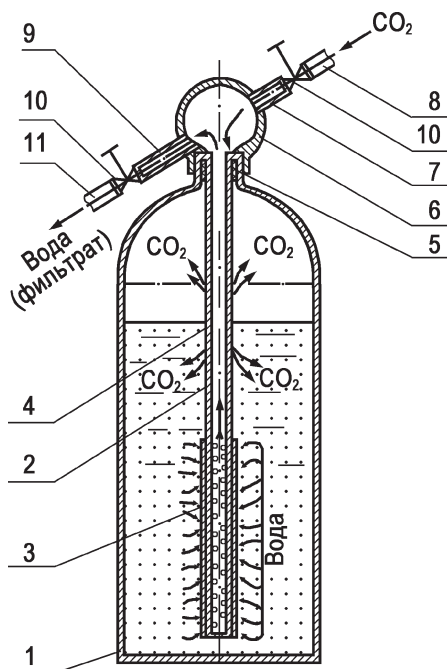


Рис. 2.33. Аппарат для исследования системы «вода – порода – CO_2 »

поддерживается постоянным до конца опыта. Продолжительность опыта зависит от степени раздробленности породы. В наших опытах при размере частиц < 1 мм равновесное состояние в системе «вода — порода — газ» достигалось за 30–40 мин. После окончания механического взбалтывания открывается вентиль патрубка (9), и через шланг (11) получаем фильтрат для химического анализа. Определение концентрации малоустойчивых компонентов (ионов кальция, магния и гидрокарбоната) производится сразу же после получения достаточного для анализа количества фильтрата.

Основное достоинство рассматриваемого аппарата заключается в том, что он обеспечивает получение профильтрованной воды в неизменном виде непосредственно из того сосуда (баллона), в который помещается порода с водой и куда подаётся CO_2 . Этим самым исключается выпадение в осадок малоустойчивых карбонатов и возникновение обратных процессов ионного обмена, что, как показали специальные опыты, имеет место при фильтровании углекислотной суспензии обычным методом, при нормальных атмосферных условиях, особенно если фильтруется богатая глинистыми минералами суспензия. Таким образом, M и химический состав полученного из сифона фильтрата соответствуют равновесному состоянию с твёрдой фазой при заданных условиях опыта (T, P_{CO_2}).

Опыты по физическому моделированию в системе «вода — порода — CO_2 » осуществлялись путём приготовления углекислотных вытяжек с нарастающим соотношением «порода: вода», учитывая, что в природных условиях величина этого соотношения по пути фильтрации непрерывно возрастает. С целью упрощения задачи и облегчения анализа полученных данных принималось, что в ходе фильтрации вода сохраняет свою T и газонасыщенность и перемещается в геохимически однородной среде. В соответствии с этим вытяжки приготавливались последовательно (ступенчато) из параллельных навесок одной и той же породы. Например, для получения углекислотной вытяжки с соотношением «порода: вода» = 2:1 используется оставшийся от предыдущей вытяжки фильтрат (после химического анализа), где соотношение твёрдой и жидкой фаз 1:1. Аналогичным образом оставшийся после химического анализа фильтрат вытяжки с соотношением фаз 2:1 используется для приготовления вытяжки с соотношением фаз 3:1 и т.д. Приготовление начальной вытяжки («порода: вода» = 1:1) производилось с использованием дистиллированной воды.

Опыты при разных соотношениях породы и воды производились на пробах пород с естественной влажностью (или с учётом её величины). Это необходимо ввиду следующих обстоятельств. Известно, что основным источником накопления химических элементов в подземных водах осадочных отложений является ионно-солевой комплекс горных пород. Слагается он, как уже указывалось, из порового раствора, удерживаемого породами, водорастворимых солей в твёрдом состоянии и адсорбированных глинистыми частицами ионов. Если допустить, что подземная вода фор-

мирует свой состав в толще осадочных пород, в которой водорастворимые соли (не имеются в виду труднорастворимые карбонаты) находятся только лишь в поровом растворе (наиболее распространённый случай), то в результате взаимодействия вод с такими породами не могут сформироваться воды с M , превышающей M порового раствора. То есть концентрация и состав последнего является тем пределом, к которому будет приближаться состав вод, циркулирующих в этих отложениях [Бунеев, 1956]. В случае, когда наряду с солями, находящимися в поровом растворе, в породе присутствуют те же соли в форме твёрдых кристаллов, подземная вода в этой толще может обогащаться соответствующими солями вплоть до полного насыщения.

Из вышеизложенного ясно, что при физико-химическом моделировании процессов формирования (или преобразования) химического состава подземных вод по пути фильтрации с использованием проб горных пород безразлично их состояние (с естественной влажностью или воздушно-сухое). Нетрудно видеть, что при высыхании породы соли, находящиеся до этого только в поровом растворе, перейдут в твёрдую фазу, и вследствие этого коренным образом изменится природный геохимический облик породы. Последовательное растворение кристаллов легкорастворимых солей при возрастающих величинах отношения породы к воде будет способствовать возникновению фактора «солевого эффекта», что, безусловно, повлияет на ход обменно-адсорбционных процессов и не позволит получить вытяжку, отвечающую равновесному состоянию с неизменённым ионно-солевым комплексом пород в естественном их залегании.

Необходимость проведения опытов на пробах пород с естественной влажностью отпадает в том случае, когда степень засоленности пород очень низкая, или же наоборот — водовмещающие породы в естественном их залегании и так содержат в твёрдом виде легкорастворимые хлориды, сульфаты и пр.

2.3.2. Общие закономерности накопления соды в углекислой среде

Чтобы иметь суждение о карбонатном равновесии в системе «вода — карбонатная (карбонатизированная) порода — CO_2 », нами был произведён специальный опыт для определения растворимости CaCO_3 в воде при P_{CO_2} 0,4 МПа, и T около 11°C , т. е. в тех же условиях, в каких осуществлялись все эксперименты на породах. Для этого был использован размельчённый до фракции <1 мм химически чистый кальцит. Получен следующий результат: величина растворимости CaCO_3 в дистиллированной воде составила 1,35 г/л, которой соответствует содержание в воде 2,187 г/л $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, т. е. по 27,0 ммоль/л кальция и гидрокарбоната.

Ознакомимся теперь с данными первого эксперимента, в основном выявившего динамику процессов взаимодействия вод с породами морского генезиса в присутствии CO_2 . Этот эксперимент выдвинул ряд конкретных вопросов, для решения которых в дальнейшем были проведены серии разнохарактерных лабораторных опытов.

Проба породы (алевролит) для проведения данного эксперимента взята из сарматских отложений месторождения углекислой минеральной воды Дзау (скв. 44, глубина отбора 160 м).

Изучение ионно-солевого комплекса породы показало, что карбонатность её составляет 15% CO_2 , естественная влажность — 9,4%. Пропитана она поровым раствором, имеющим сходство с морской водой: он имеет SO_4 -Cl-Mg-Na состав с M 28 г/л. Сумма обменных катионов составляет 24,2 ммоль/100 г (Na^+ — 10,6, Mg^{2+} — 3,2, Ca^{2+} — 10,4 ммоль/100 г).

В таблице 2.9 приведены данные химического анализа углекислотных вытяжек из алевролита при разных соотношениях породы и воды.¹ Из неё видно, что по мере возрастания величины этого соотношения от 1:100 до 1:1 повышается концентрация всех ионов, за исключением кальция. До величины 1:10 содержание этого иона в молярном выражении увеличивается с ростом концентрации гидрокарбонат-иона (вытяжки №№ 1–3). Затем поведение их существенно различается: HCO_3^- растёт от 24,0 до 55,2 ммоль/л, а кальция — напротив, снижается от 15,5 до 9,0 ммоль/л (вытяжки 4–7). Это обстоятельство может быть объяснено тем, что при значительном преобладании массы воды над массой породы (1:100 – 1:20) ведущим процессом является растворение $CaCO_3$, а доля участия катионного обмена при этом минимальна. Дальнейшее повышение отношения «порода: вода» вызывает резкое увеличение концентрации натрия в растворе вследствие того, что влияние процесса обмена кальция воды на поглощённый натрий породы значительно усиливается. В результате концентрация натрия, поступающего в раствор из ПК породы, растёт от 0,7 до 47,8 ммоль/л. Всё это вызывает изменение HCO_3 -Ca состава раствора на HCO_3 -Na, т. е. на хорошо выраженный содовый тип.

Наблюдаемый факт метаморфизации катионного состава углекислотной вытяжки с одновременным увеличением концентрации ионов Na^+ , HCO_3^- и величины M может быть объяснён восстановлением растворяющей

¹ Такой методологический приём был использован С.Р. Крайновым, Б.Н. Рыженко и В.М. Швецом [2004] при компьютерном моделировании формирования подземных вод хлор-кальциевого и содового типов. В основе его лежит положение о том, что в равновесных термодинамических системах величина отношения «порода: вода» (Т:Ж) является функцией пористости пород, интенсивности и времени водообмена. Чем меньше пористость и интенсивность водообмена, тем с большими массами пород в течение большего времени провзаимодействуют подземные воды и тем большими будут Т:Ж-отношения. Считается, что в открытых по CO_2 системах, продуцирующих щелочные минерализованные HCO_3 -Na воды, значения Т:Ж варьируют около 10.

способности раствора по отношению к CaCO_3 вследствие удаления из него ионов кальция и их перехода в ПК взамен эквивалентного количества ионов натрия. При этом концентрация гидрокарбонат-иона непрерывно возрастает, достигая 55,2 ммоль/л (3,367 г/л) при отношении «порода : вода» 1:1. Важно, что эта величина в два раза превосходит экспериментально определённую концентрацию HCO_3^- при растворении химически чистого CaCO_3 в углекислой воде, составляющую 27 ммоль/л. Таким образом, *быстротекущий катионно-обменный процесс появления и накопления в растворе NaHCO_3 сопровождается углекислотным выщелачиванием CaCO_3 и выводом кальция из раствора путём поступления его в ПК породы.*

Таблица 2.9

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК
ИЗ АЛЕВРОЛИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ СООТНОШЕНИЯ
«ПОРОДА : ВОДА» (МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДЗАУ)**

№№ вытя- жек	По- рода: вода	Главные ионы, ммоль/л						NaHCO_3 , мг/л	Формула химического состава
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$		
1	1:100	14,0	0,4	0,3	14,0	—	0,7	—	$M_{1,2} \frac{\text{HCO}_3^{95}}{\text{Ca } 95}$
2	1:40	18,4	0,1	0,4	18,0	0,2	0,7	25	$M_{1,5} \frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 95}$
3	1:20	22,6	0,1	0,6	20,0	2,0	1,3	50	$M_{1,9} \frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 87 \text{ Mg } 9}$
4	1:10	24,0	0,2	0,6	15,5	2,5	6,8	504	$M_{2,0} \frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 75 \text{ Na } 15 \text{ Mg } 10}$
5	1:5	30,0	4,8	1,0	16,5	5,5	13,8	672	$M_{2,0} \frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 46 \text{ Na } 38 \text{ Mg } 16}$
6	1:2	43,4	3,8	2,4	12,5	6,5	30,6	2050	$M_{4,0} \frac{\text{HCO}_3^{87} \text{ SO}_4^8}{\text{Na } 62 \text{ Ca } 25 \text{ Mg } 13}$
7	1:1	55,2	1,6	4,4	9,0	4,4	47,8	3511	$M_{4,9} \frac{\text{HCO}_3^{92} \text{ Cl } 7}{\text{Na } 78 \text{ Ca } 15}$

Как было отмечено, вытяжки изготавливались из параллельных навесок одной и той же пробы породы с возрастающим соотношением «порода : вода». Теперь нас интересуют результаты углекислотных вытяжек из разных пород с одинаковым соотношением «порода : вода». Такие опыты осуществлены на пробах пород, отобранных из кернов скважин на месторождениях углекислых минеральных вод Боржомы, Зваре, Дзау (Джава), Вajas-Цкаро и Ессентуки (с. Новоблагодатное).

Как видно из таблицы 2.10, *углекислотные вытяжки из пород, содержащих в своём составе обменные ионы натрия* (опыты 1—4) *имеют HCO_3^- -Na или*

Cl-HCO₃-Na состав. М их находится в прямой зависимости от количества натрия в ПК. Прямая зависимость обнаруживается также между количеством обменного натрия и концентрацией NaHCO₃ в растворе. Концентрация кальция (а следовательно, и Ca(HCO₃)₂ в этих вытяжках вследствие его адсорбции во много раз меньше растворимости CaCO₃ при данных условиях опытов.

Вытяжки из пород, лишённых обменных ионов натрия (опыты 5–6), отличаются крайне незначительным содержанием NaHCO₃, не превышающим 0,3 г/л, тогда как в опыте 1 проба породы (аргиллит) с содержанием обменного натрия в количестве 17,1 ммоль/100 г породы даёт вытяжку содового состава с М 7,7 г/л. Всё это связано с тем, что в начале взаимодействия дистиллированной воды с породой в углекислой газовой среде, в первую очередь происходит растворение CaCO₃, а затем часть ионов кальция воды вступает в обменную реакцию с поглощённым натрием породы. Уход гидратированного кальция в ПК создаёт предпосылки для растворения новой порции CaCO₃ с последующим обменом кальция воды на натрий породы.

К сказанному надо добавить, что наиболее высокие М углекислотных вытяжек (3,2–7,7 г/л) и содержание в них NaHCO₃ (2,5–6,9 г/л) отмечены для глинистых пород (аргиллитов и мергелей) с относительно большой ёмкостью ПК (11,7–28,7 ммоль/л). Вытяжки из известняка и песчаника почти не содержат NaHCO₃ по причине отсутствия натрия в ПК с очень низкой ёмкостью (1,1–2,0 ммоль/100 г).

Известно, что при растворении CaCO₃ в воде появляются равные молярные количества ионов Ca²⁺ и HCO₃⁻ и что катионный обмен происходит в эквивалентных количествах. В соответствии с этим, если в равновесном растворе концентрация HCO₃⁻ составляет 90 ммоль/л (см. табл. 2.10, опыт 1), это значит, что при растворении CaCO₃ в воду перешло такое же количество ионов кальция. Поскольку в данном случае содержание ионов кальция в воде составляет всего лишь 6 ммоль, мы вправе считать, что 84 ммоль кальция (разность между величинами концентраций HCO₃⁻ и Ca²⁺) есть то количество последнего, которое из воды перешло в ПК взамен эквивалентного количества ионов натрия.

Во всех углекислотных вытяжках HCO₃-Na состава концентрация кальция значительно (в 4 раза) ниже по сравнению с теми его количествами, которые наблюдаются в вытяжках с незначительным содержанием NaHCO₃ (опыты 5 и 6). Нет сомнения в том, что NaHCO₃ в какой то степени понижает растворяющую способность воды по отношению к CaCO₃. Однако следует учесть и то обстоятельство, что при этом определённую роль может играть и ПК. В жидкой фазе системы «содовая вода—адсорбированные основания карбонатизированной породы» концентрация кальция не может одновременно соответствовать равновесию с карбонатной массой породы, с одной стороны, и её ПК — с другой. Тем более что речь идёт о двух сопряжённых обратимых процессах, подчиняющихся закону действующих масс.

Таблица 2.10

СОСТАВ УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК И ПК ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ГРУЗИИ И КМВ

№ оп- тов	Место отбора пробы	Порода	Карбо- натность (CO ₂ , %)	Поглощённые катионы, ммоль/100 г		Ёмкость ПК, ммоль 100 г	Главные ионы вытяжек, ммоль/л						NaHCO ₃ , г/л	Формула химического состава
				Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
1	Зваре, скв. 29, гл. 210 м	Аргил- лит из- вестко- вистый	5,8	17,1	2,2	8,2	83,9	2,1	6	0,5	1,5	90	6,9	$M7,7 \frac{HCO^3_{98}}{Na91 Ca6}$
2	с. Ново- благое- датное (КМВ), скв. 11, гл. 237 м	Мергель	6,1	15,2	4,3	9,2	78,1	7,2	7	35,5	8,8	48	2,8	$M6,6 \frac{HCO^3_{52} Cl_{39}}{Na85 Ca8}$
3	Боржо- ми	Мергель	7,1	6,4	0,6	4,7	31,9	0,7	6,4	0,8	0,8	37,4	2,5	$M3,2 \frac{HCO^3_{96}}{Na84 Ca14}$
4	Джава, скв. 44, гл. 309 м	Мергель	10,3	7,1	2,4	5,7	59,8	0,8	4,8	22	5,4	38	2,7	$M4,2 \frac{HCO^3_{58} Cl_{34}}{Na91 Ca7}$
5	Важас- Цкаро, скв. 11, гл. 45 м	Извест- няк	28,2	—	0,6	0,5	3,4	8,5	24,1	0,2	1,6	32,9	0,3	$M3,3 \frac{HCO^3_{96}}{Ca71 Mg21}$
6	Важас- Цкаро, скв. 23, гл. 48 м	Песча- ник	4,3	—	0,8	1,2	3,2	6,4	28	0,4	1,1	36	0,1	$M3,0 \frac{HCO^3_{96}}{Ca76 Mg18}$

Возвращаясь к рассмотрению таблицы 2.9, мы видим, что в интервале соотношения «порода: вода» от 1:100 до 1:1 концентрация соды неуклонно возрастает, достигая 3,5 г/л. Очевидно, что дальнейшее повышение величины «порода: вода» будет сопровождаться концентрированием этой соли в вытяжках.

Поставлена задача — проследить за ходом накопления $NaHCO_3$ в вытяжках, повышая для этого величину «порода: вода» до тех пор, пока не будет достигнут предел концентрирования $NaHCO_3$ в уголекислотной вытяжке. Пробы пород весом по 6 кг для проведения таких экспериментов были отобраны из керна скважин на трёх месторождениях уголекислых минеральных вод: Дзау, Зваре и Важас-Цкаро. Эти воды соляно-щелочного ($Cl-HCO_3-Na$) состава приурочены к разным по возрасту и литологическому составу морским отложениям. Сами пробы пород отличаются друг от друга карбонатностью и составом обменных катионов (табл. 2.11). Условия опытов были одинаковыми: P_{CO_2} 0,4 МПа, T 10–12 °С, степень раздробленности пород <1 мм, продолжительность механического взбалтывания суспензии 4 часа, величина соотношения «порода: вода» от 1:5 до 5:1.

Таблица 2.11

КАРБОНАТНОСТЬ И СОСТАВ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ ГОРНЫХ ПОРОД

№№ опытов	Место отбора пробы	Порода, возраст	Карбонатность (CO_2 , %)	Поглощённые катионы, ммоль 100 г			Ёмкость ПК, ммоль 100 г
				Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
1	Зваре	Мергель	12,0	7,1	1,2	7,2	15,5
2	Дзау	Алевролит	8,1	14,7	4,4	10,2	29,3
3	Важас-Цкаро	Глинистый сланец	20,3	—	0,5	0,7	1,2

Проанализируем кратко полученные результаты, которые приведены в таблице 2.12 и для большей наглядности показаны в виде графиков (рис. 2.34).

Опыт 1. Уголекислотные вытяжки из верхнемелового мергеля месторождения Зваре (скв. 29, глубина отбора 290 м) для разных отношений «порода: вода» показали, что предел концентрирования интересующих нас ионов Na^+ и HCO_3^- здесь практически достигается при величине «порода: вода» = 4:1–5:1. Дальнейшее повышение этого отношения существенно не изменяет их концентрацию в вытяжках, составляющую соответственно 98,6 и 99,0 ммоль/л. При этом M раствора достигает 9,2 г/л, а концентрация в нём $NaHCO_3$ < 7,6 г/л.

Таким образом, найдена такая концентрация ионов Na^+ и HCO_3^- (т. е. соли $NaHCO_3$), которая больше не возрастёт при дальнейшем контак-

тировании полученного раствора с неизменной («свежей») породой при заданных условиях опыта. Как и следовало ожидать из кинетики обменно-адсорбционного процесса, параллельно с ростом количества $NaHCO_3$ концентрация Ca^{2+} снизилась от 22,0 до 8,0 ммоль/л.

Таблица 2.12

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК
ИЗ ПОРОД В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ «ПОРОДА:ВОДА»
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗВАРЕ (МЕРГЕЛЬ)**

Порода: вода	Компоненты, ммоль/л							NaHCO ₃ , г/л	М, г/л	Индекс состава воды
	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	сумма			
Месторождение Зваре (мергель)										
1:5	38,0	2,3	—	22,0	3,1	15,2	80,6	1,3	3,2	C _I ^{Ca}
1:1	62,0	3,0	0,1	12,0	1,1	52,0	130,2	4,2	5,1	C _I ^{Na}
2:1	82,0	5,8	0,1	8,0	2,5	76,9	174,8	6,0	7,2	C _I ^{Na}
3:1	94,0	8,9	0,2	8,0	3,7	91,4	206,2	6,9	8,7	C _I ^{Na}
4:1	98,0	10,1	0,3	9,0	2,6	96,8	216,8	7,3	9,2	C _I ^{Na}
5:1	99,0	11,8	0,4	8,0	2,6	98,6	222,4	7,6	9,2	C _I ^{Na}
Месторождение Дзау (алевролит)										
1:5	42,0	0,1	0,3	20,1	2,0	20,3	84,8	1,7	3,4	C _I ^{Na}
1:1	79,1	0,4	1,4	12,2	2,6	66,1	161,8	5,4	6,9	C _I ^{Na}
2:1	113,3	0,7	2,2	12,0	3,2	101,0	232,4	8,2	9,6	C _I ^{Na}
3:1	142,2	1,2	3,8	12,0	2,8	132,2	294,0	10,7	12,1	C _I ^{Na}
4:1	163,9	0,8	4,2	11,8	2,8	154,3	337,8	11,5	14,0	C _I ^{Na}
5:1	180,7	1,4	6,1	11,8	2,0	174,4	376,4	14,0	15,5	C _I ^{Na}
Месторождение Вajas-Цкаро (глинистый сланец)										
1:5	28,0	0,2	нет	21,5	6,4	0,3	56,4	—	2,2	C _{II} ^{Ca}
1:1	33,0	1,4	0,2	26,5	5,7	2,4	69,2	—	2,7	C _I ^{Ca}
2:1	34,0	1,8	0,8	26,0	6,9	3,7	73,2	—	2,9	C _I ^{Ca}
3:1	36,0	3,0	1,4	27,0	6,6	6,8	80,8	0,02	3,2	C _I ^{Ca}
4:1	37,0	3,8	2,0	27,8	6,9	8,1	85,6	0,2	3,3	C _I ^{Ca}
5:1	36,0	4,0	2,3	27,6	7,1	6,8	86,8	0,2	3,4	C _I ^{Ca}

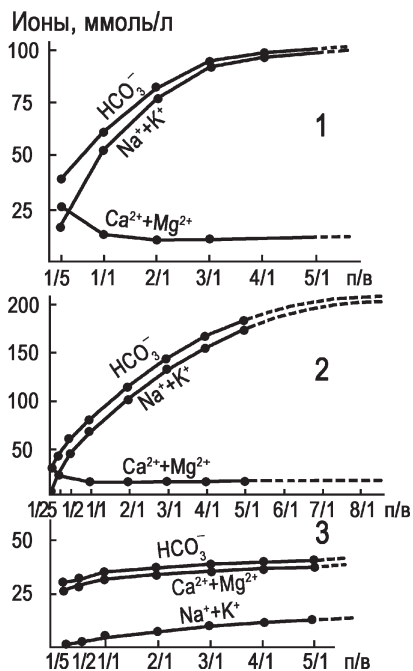
Опыт 2. Проба породы (алевролит) взята из миоценовых отложений месторождения Дзау (скв. 47, глубина отбора 142 м). Сопоставление данных этого опыта (см. табл. 2.12) с данными опыта 1 показывает, что по характеру изменения концентраций отдельных ионов в вытяжках с возрастающим

Рис. 2.34. Изменение состава углекислотных вытяжек из пород месторождений Зваре (1), Дзау (2), Важас-Цкаро (3)

соотношением «порода:вода» они идентичны. Различие состоит в том, что по сравнению с данными опыта 1 при величине «порода:вода» = 5:1 концентрация ионов Na^+ и HCO_3^- в углекислотной вытяжке здесь значительно больше — соответственно 174,4 и 180,7 ммоль/л. Это хорошо коррелируется с количеством обменного натрия в породах. В опыте 2 алевролит содержит в два раза больше обменного натрия, чем мергель в опыте 1. Накопленное количество $NaHCO_3$ составляет 14 г/л при величине M 15,5 г/л. Следовательно, получена «чистая» HCO_3^- -Na вода.

Следует отметить, что нам не удалось довести второй опыт до конца, т. е. до постоянства концентраций отмеченных ионов, так как увеличение соотношения «порода:вода» более чем 5:1 было связано с определёнными трудностями. Однако графическая экстраполяция полученных результатов показала, что «содовое равновесие» в этом опыте будет достигнуто при соотношении «порода:вода» = 8:1, при котором равновесная с неизменной породой концентрация $NaHCO_3$ составит ~200 ммоль/л, или 16,8 г/л.

Опыт 3. Проба породы (глинистый сланец нижнего мела) отобран на месторождении минеральной воды Важас-Цкаро (скв. 8, глубина отбора 180 м). В отличие от рассмотренных опытов в этом случае мы имеем дело с карбонатной породой, практически лишённой обменных катионов (см. табл. 2.11). При любых значениях величины «порода:вода» вытяжки имеют HCO_3^- -Ca состав и относительно низкую M (<3,4 г/л). Причём равновесная с породой концентрация кальция составляет 27,8 ммоль/л и почти точно соответствует величине растворимости $CaCO_3$ при P_{CO_2} 0,4 МПа. То же самое можно сказать относительно концентрации HCO_3^- ; она также мала (37 ммоль/л), тогда как в опытах 1 и 2 при одинаковых значениях отношения «порода:вода» (5:1) количество HCO_3^- в равновесных с породами водных растворах достигает соответственно 99,0 и 180,7 ммоль/л. Эти различия могут быть объяснены только на основании закономерностей, которым подчинены обменно-адсорбционные процессы.



Выше не раз подчёркивалось, что процессы катионного обмена подчиняются закону действующих масс. Количественные закономерности их выражаются, как ранее указывалось, уравнениями обменно-адсорбционного равновесия. Для случаев, когда обмениваются разновалентные катионы Ca^{2+} и Na^+ , уравнение равновесия имеет следующий вид [Горбунов, 1948]:

$$\frac{XNa}{\sqrt{XCa}} = K \frac{C_{Na}}{C_{Ca}},$$

где XNa и XCa — количество обменных катионов в породе, моль/100 г;

C_{Na} и C_{Ca} — концентрация катионов в растворе, моль/л;

K — константа равновесия.

Данные всех трёх опытов находятся в хорошем соответствии с обменно-адсорбционными свойствами соответствующих проб пород. Там, где ёмкость ПК весьма низкая (опыт 3), концентрация $NaHCO_3$ в углекислотной вытяжке не превышает 0,2 г/л. Из таблицы 2.11 видно, что в ПК мергеля (опыт 1) величина XNa/\sqrt{XCa} равна 2,64 (7,1/ $\sqrt{7,2}$) и алевролита (опыт 2) — 3,83 (14,7/ $\sqrt{10,2}$). В равновесной с породой вытяжке из мергеля при величине отношения «порода: вода» 5:1 величина отношения $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$ составляет 24,78 (98,6/ $\sqrt{2,84}$), в аналогичной вытяжке из алевролита — 50,58 (174,4/ $\sqrt{11,8}$). Константа равновесия K в первом случае равна 0,1, а во втором — 0,08. Таким образом, все эти параметры в совокупности с данными состава ПК пород соответствуют закону действующих масс.

Приходим к заключению, что *обменно-адсорбционные явления контролируют формирование и преобразование химического состава водных растворов, наблюдаемые в экспериментах*. Чтобы ещё более основательно в этом убедиться, были проведены углекислотные вытяжки из модельной смеси: карбонатизированная терригенная порода с поглощённым натрием моделировалась смесью химически чистого кальцита с натриевой формой катионита СБС. Тем самым были исключены все другие возможные процессы (гидролиз натриевых алюмосиликатов, растворение содовых минералов и пр.), кроме растворения $CaCO_3$ и катионного обмена между кальцием воды и поглощённым натрием породы. Пока, не вдаваясь в детали, отметим, что *результаты эксперимента полностью подтверждают выводы относительно ионообменного механизма образования высокоминерализованных углекислых содовых вод* (рис. 2.35).

Если построить график так, чтобы на горизонтальной оси откладывалась величина отношения $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$ в растворе, а на вертикальной — величина отношения XNa/\sqrt{XCa} в ПК породы, уравнение обменно-адсорбционного равновесия графически изобразится прямой линией, проходящей через начало координат, с угловым коэффициентом $K = \text{tg } \varphi$. Отношение XNa/\sqrt{XCa} для данной неизменной породы обозначим через $(XNa/\sqrt{XCa})_0$, а соответствующее ему значение отношения $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$ через $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_0$.

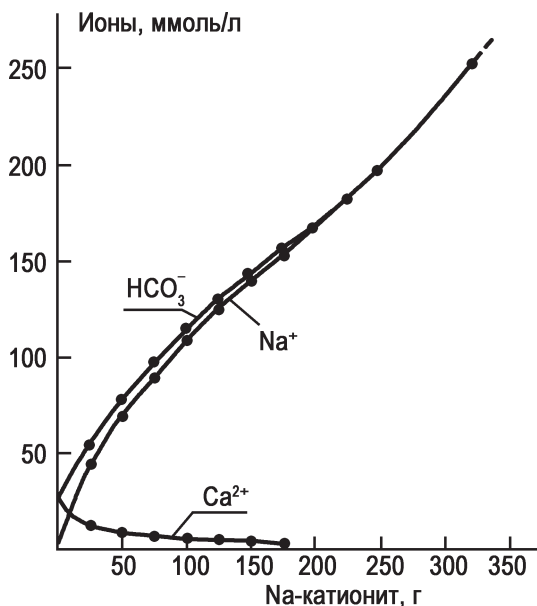


Рис. 2.35. Изменение концентрации ионов HCO_3^- , Na^+ и Ca^{2+} в системе « $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ – Na -катионит СБС» в зависимости от количества катионита в воде

Бесспорно, что $(C_{\text{Na}}/\sqrt{C_{\text{Ca}}})_0$ является верхней границей множества значений отношения $C_{\text{Na}}/\sqrt{C_{\text{Ca}}}$ для случаев, когда обмен идёт по схеме: $\text{Ca}^{2+}(\text{вода}) + 2\text{Na}^+(\text{ПК}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{вода}) + \text{Ca}^{2+}(\text{ПК})$, и нижней границей, когда обмен идёт в обратном направлении: $2\text{Na}^+(\text{вода}) + \text{Ca}^{2+}(\text{ПК}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{вода}) + 2\text{Na}^+(\text{ПК})$.

Мы имеем дело с первым случаем. Из всего этого следует, что в точке M_0 (рис. 2.36) график функции заканчивается. Это означает, что при отношении $C_{\text{Na}}/\sqrt{C_{\text{Ca}}}$ в системе «вода – порода» достигается обменно-адсорбционное равновесие с неизменным ПК породы, и поэтому процесс накопления NaHCO_3 в вытяжках с возрастающим соотношением «порода : вода» прекращается. Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

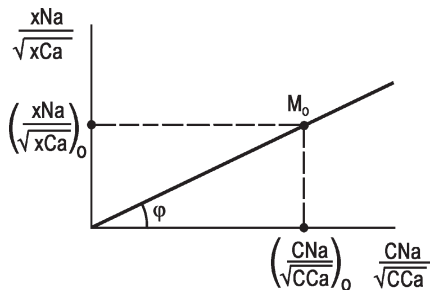


Рис. 2.36. Графическое изображение уравнения обменно-адсорбционного равновесия

$$\frac{x\text{Na}}{\sqrt{x\text{Ca}}} = K \frac{C_{\text{Na}}}{\sqrt{C_{\text{Ca}}}}$$

Если рассмотреть модельную смесь, в катионите которой имеются только лишь обменные ионы натрия, то в этом случае отношение XNa/\sqrt{XCa} для данной модели будет сколь угодно большим числом, и поэтому точка M_0 , представляющая конец графика функции, будет расположена на достаточно большом расстоянии от начала координат. Из этого же видно, что катионный обмен между раствором и модельной смесью будет протекать при весьма большом значении $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$. Это означает, что в вытяжках из данной модельной смеси может быть накоплено значительное количество соды, которое, однако, не может превысить величину её растворимости в воде.

Само собой разумеется, что ПК осадочных пород, содержащих $CaCO_3$, не может быть представлен лишь одними ионами натрия, как в катионите СБС. Следовательно, в *природных условиях исключается возможность образования 100%-но насыщенных $NaHCO_3$ подземных рассолов за счёт чередующихся процессов катионного обмена и растворения $CaCO_3$.*

Представляет определённый интерес и тот факт, что в вытяжках из модельной смеси нарастание концентрации ионов Na^+ и HCO_3^- продолжается и после того, как содержание ионов Ca^{2+} в вытяжке снизилось до нуля (см. рис. 2.34). Можно полагать, что с этого момента в качестве катиона-вытеснителя обменных ионов Na^+ выступает ион водорода H^+ , образующийся в результате диссоциации H_2CO_3 . Однако этому в какой-то мере противоречит то, что подобная картина не наблюдается в углекислотных вытяжках из пород. Можно также думать, что с упомянутого момента сопряжённые содообразовательные процессы растворения $CaCO_3$ и катионного обмена Ca^{2+} воды на Na^+ катионита не прекращаются. Если это соответствует действительности, тогда нужно считать реальностью, что всё количество ионов Ca^{2+} , образующегося при растворении $CaCO_3$, переходит в катионит, вытесняя оттуда эквивалентное количество ионов Na^+ . Такое объяснение наблюдаемого факта тоже вызывает известные сомнения, поскольку растворимость $CaCO_3$ в углекислой воде с большим содержанием $NaHCO_3$ может снизиться до нуля. Так что решение возникшего вопроса требует специальных теоретических и экспериментальных исследований.

Требуется пояснения и вопрос о правомерности использования результатов экспериментальных работ, проведённых на образцах измельчённых пород, для выяснения генезиса углекислых вод в коллекторах трещинного типа. Приближённое имитирование условий трещинной циркуляции не представляет особых трудностей. Для этого достаточно подобрать пробу породы, содержащую поглощённые ионы Na^+ и обладающую высокой стойкостью против размокания и размягчения в водной среде (чтобы исключить возможность диспергирования пробы при проведении эксперимента), после чего произвести углекислотную вытяжку в статических условиях (без взбалтывания раствора) из обломков породы.

Для проведения соответствующих экспериментов в лабораторных условиях производились следующие операции: из раздробленного мергеля (месторождение Зваре) были выделены две фракции — одна с размерами обломков 35–40 мм (щебень), а другая с размерами частиц <1 мм. Углекислотные вытяжки, приготовленные для этих двух фракций, осуществлялись в одинаковых условиях («порода : вода» = 1:1) с той разницей, что вытяжка из щебня производилась без взбалтывания с продолжительностью настаивания 10 дней. В фильтрах определялись ионы натрия (на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302), магния, кальция и гидрокарбоната.

Из данных проведённого эксперимента (табл. 2.13) видно, что по содержанию NaHCO_3 углекислотные вытяжки из щебня и из мелко измельчённого материала одной и той же породы практически не отличаются друг от друга. По непонятной нам причине эти вытяжки в значительной мере отличаются между собой по содержанию $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. В вытяжке из фракции <1 мм концентрация бикарбонатов щелочных земель почти в два раза превышает таковую в вытяжке из щебня.

Таблица 2.13

СОСТАВ УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ РАЗНЫХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ ПОРОДЫ (МЕРГЕЛЬ)

Соли	Фракции, мм	
	35–40	<1
	Концентрация солей, ммоль/л	
NaHCO_3	29,5	31,0
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	6,5	12,0

Сопоставляя данные этих вытяжек, приходим к заключению, что в определённых типах трещинных коллекторов в обменно-адсорбционных процессах принимают участие не только поглощённые катионы, закреплённые на поверхности трещин. В известных условиях катионы-вытеснители способны проникать и внутрь тела литифицированной породы по микрокапиллярам, пропитанным поровым раствором, и вытеснять оттуда обменные ионы, переводя их в гравитационную воду. Рассматриваемый эксперимент позволяет утверждать, что данные лабораторных литолого-гидрогеохимических экспериментов, проведённых на механически диспергированных породах, могут быть использованы для оценки обменно-адсорбционной роли трещинных коллекторов в формировании химического состава циркулирующих в них подземных вод.

2.3.3. Ионообменная метаморфизация хлоридных вод месторождений Дзау и Зваре

Выше мы проследили ход формирования и преобразования химического состава вод для случаев, когда исходная вода является пресной. Естественно, что в природных условиях этот случай не является единственно возможным. В рассматриваемые коллекторы могут внедряться минерализованные геохимически и генетически чуждые воды. Тогда, в зависимости от состава последних, направление и гидрогеохимические последствия процессов взаимодействия вод с породами будут иметь иной характер. Примером служат месторождения минеральных вод Дзау и Зваре. Они связаны с разными геотектоническими зонами и литолого-стратиграфическими комплексами морских отложений Грузии [Гидрогеология СССР. Т. X, 1970]. Дзау приурочено к песчано-глинистым отложениям сармата (Грузинская глыба), а Зваре — к мергелистой свите нижнего турона (K_2) Малого Кавказа. Согласно общепринятой классификации минеральных вод [Иванов, Невраев, 1964], эти воды относятся к Ессентукскому типу и имеют следующий состав:

$$\text{Дзау} — \text{CO}_2 \text{ 1,0 М } 7,3 \frac{\text{HCO}^3 \text{ 52 Cl 48}}{\text{Na 78 Mg 11}},$$

$$\text{Зваре} — \text{CO}_2 \text{ 0,9 М } 5,2 \frac{\text{HCO}^3 \text{ 58 Cl 41}}{\text{Na 75 Ca 17}}.$$

В гидрогеохимическом разрезе месторождения Дзау под толщей миоценовых пород в отложениях порфиритовой свиты байоса (J_2) залегают напорные Cl-Na воды трещинной циркуляции. Не исключено, что эти воды, проникая в миоценовые отложения, насыщаются CO_2 и, взаимодействуя с веществом новой для них геологической среды, преобразуются в соляно-щелочные. В этом же аспекте следует рассматривать возможность формирования соляно-щелочных минеральных вод месторождения Зваре за счёт хлоридных вод, поступающих в верхнемеловые отложения из подстилающей их вулканогенной толщи сеномана (K_2).

Прежде чем ознакомиться с данными экспериментов, рассмотрим этот вопрос с теоретических позиций. Мы уже упоминали о том, что породы, вмещающие минеральные воды Дзау и Зваре, в ПК содержат обменные ионы натрия, кальция и магния. Это значит, что если с такой породой приходит во взаимодействие Cl-Na или Cl-Ca вода, то в зависимости от величин отношений концентрации катионов в растворе и тех же катионов в ПК породы процессы обмена могут протекать в разных направлениях.

Как и в предыдущем случае, под $(C_{\text{Na}}/\sqrt{C_{\text{Ca}}})_0$ будем подразумевать значение отношения $C_{\text{Na}}/\sqrt{C_{\text{Ca}}}$, отвечающее равновесию с неизменной породой.

Возможны два случая: 1) $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}} < (C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_0$ и 2) $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}} > (C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_0$. Обозначим через $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_1$ для случая 1 и через $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_2$ — для случая 2. Поскольку уравнение обменно-адсорбционного равновесия графически представляет прямую, то значениям $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_1$ и $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_2$ будут соответствовать некоторые точки, лежащие на этой прямой. Обозначим эти точки соответственно через M_1 и M_2 (рис. 2.37).

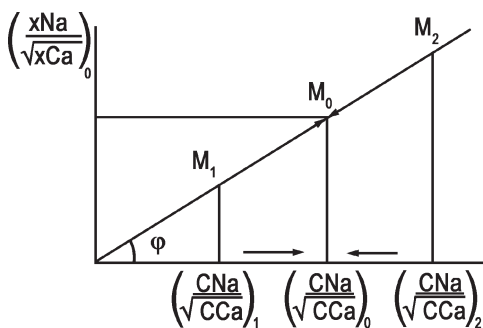


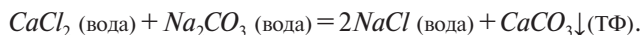
Рис. 2.37. Направленность обменно-адсорбционных процессов, приводящих к равновесию системы «вода — порода»

В случае 1, когда точка M_1 лежит левее точки M_0 , в процессе катионного обмена отношение $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$ будет возрастать от $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_1$ до $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_0$, а это возможно лишь тогда, когда кальций раствора вытесняет поглощённый натрий. При этом процесс обмена характеризуется отрезком M_1-M_0 .

В случае 2 точка M_2 лежит правее точки M_0 . Поэтому в процессе обмена отношение $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$ будет убывать от $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_2$ до $(C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}})_0$, что возможно лишь при вытеснении натрием раствора кальция ПК породы.

Если обмен сопровождается растворением или выпадением из раствора какой-либо соли, т.е. изменением ионной силы раствора, то значение константы равновесия K изменится; это означает, что процесс обмена может характеризоваться некоторой кривой. Однако это обстоятельство ни в коей мере не изменит сущности вышеприведённых рассуждений.

Становится очевидным, что накопление $NaHCO_3$ в хлоридных водах может иметь место только в случае 1. В случае 2 в воде образуются $CaCl_2$ и $MgCl_2$, и если при этом в исходной воде содержится сода, то её количество должно неизбежно уменьшаться за счёт выпадения из раствора HCO_3^- в виде $CaCO_3$ ($MgCO_3$):



В дальнейшем это будет обуславливать появление в воде обменного кальция (магния) вместо натрия.

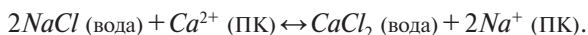
Теперь ознакомимся с данными экспериментов. Проба породы для проведения углекислотных вытяжек была взята из керна буровой скважины 45 месторождения Дзау. Представлена она алевролитом. При вытяжках использовалась вода, полученная этой же скважиной из порфиритовой свиты байоса:

$$M_{29,4} \frac{Cl_{96}}{Na_{99}}.$$

Всего было приготовлено 9 вытяжек при соотношении «порода: вода» = 1:5 и при P_{CO_2} 0,4 МПа. Отличались они лишь величиной M . Причём первая вытяжка проводилась неразбавленной водой байоса, а все последующие — вдвое, вчетверо, в восемь раз и т.д. разбавленной водой. Данные этих вытяжек приведены в таблице 2.14.

При анализе её можно заметить, что в начале эксперимента, когда вытяжки производились более минерализованными водами, обменно-адсорбционные процессы протекали в сторону вытеснения щёлочноземельных компонентов из ПК ионами натрия раствора (опыты 1 и 2).

Катионный обмен в этом направлении вызывает появление в вытяжках $CaCl_2$ и $MgCl_2$ с одновременным снижением концентрации $NaCl$ и исчезновением $NaHCO_3$ вследствие ухода Na^+ в ПК:



Далее, с разбавлением исходной воды в вытяжках постепенно исчезает сначала $CaCl_2$, а затем $MgCl_2$. Этому моменту соответствует обнаружение в растворе $NaHCO_3$, что указывает на обратный ход реакции катионного обмена, когда гидратированные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} заменяют Na^+ в ПК и интенсивность этого процесса возрастает с уменьшением M исходной воды.

На первый взгляд может показаться, что разбавление не должно вызывать перелома в направленности процессов катионного обмена ввиду того, что при этом соотношение ионов в растворе остаётся неизменным. Однако в уравнении обменно-адсорбционного равновесия Горбунова, исходя из закона действующих масс, концентрация двухвалентных ионов входит в подкоренное выражение. Значит, величина отношения $C_{Na}/\sqrt{C_{Ca}}$ с разбавлением раствора уменьшается. Отметим, что определённое влияние на ход процессов, безусловно, оказывает и ионная сила раствора, которая с разбавлением воды также убывает.

Наконец, следует отметить, что эти вытяжки произведены при величине «порода: вода» = 1:5, и мы не располагаем данными разных соотношений породы и воды. Но, однако, увеличение отношения породы к воде, как это явствует из ранее проведённых экспериментов, не может изменить направление обменно-адсорбционных процессов. Поэтому, если при низких значениях отношений «порода: вода» происходит вытеснение из ПК

двухвалентных катионов одновалентными (опыты 1 и 2), то увеличение отношения породы к воде до окончательного равновесия с данной неизменной породой не вызовет обратного хода обменного процесса.

Отсюда становится очевидным, что независимо от величины отношения «порода : вода» вытяжки из данного образца породы неразбавленными, а также мало разбавленными $Cl-Na$ водами (опыты 1 и 2) не могут дать воду $Cl-HCO_3-Na$ состава. Что касается вытяжек более разбавленных, то они, несомненно, преобразуются сначала в щёлкочно-соляные, а затем, по мере повышения величины «порода : вода», в соляно-щелочные. Сильно разбавленные $Cl-Na$ воды дадут те же результаты, что и пресные.

Конечно, не следует безоговорочно распространять результаты этого опыта на все разновидности изучаемых нами пород. Но поскольку породы всего разреза миоценовых отложений месторождения Дзау характеризуются однотипным ионно-солевым комплексом (так же как и верхнемеловые отложения месторождения Зваре) и различаются друг от друга лишь количественными показателями этого комплекса, то мы вправе полагать, что процессы взаимодействия хлоридных вод байоса с породами миоцена будут иметь близкий характер, но масштабы их будут различными. В частности, интенсивность содообразовательных процессов будет повышаться вместе с уменьшением содержания $NaCl$ в этих водах (например, при разбавлении их пресными инфильтрационными водами) и увеличением содержания обменных ионов Na^+ в породе.

Приведённые экспериментальные данные освещают отдельные конкретные вопросы по линии наших исследований. Разумеется, эти данные недостаточны для оценки свойств водовмещающих пород отдельных месторождений как источника водорастворённых компонентов. Поэтому необходимо располагать данными массовых анализов по углекислотным вытяжкам из пород, развитых на изучаемых месторождениях.

Такие анализы с соотношением «порода : вода» = 1:1 и P_{CO_2} 0,4 МПа были произведены для проб пород основных литолого-стратиграфических комплексов всех изучаемых месторождений. Крайние и средние значения концентраций главных ионов в этих вытяжках приведены в таблице 2.15, из которой видно, что пробы пород миоценовой толщи месторождения Дзау дают углекислотные вытяжки $Cl-HCO_3-Ca-Na$ или $SO_4-HCO_3-Ca-Na$ состава с M 4,2–8,5 г/л. Причём преобладает первый геохимический тип вытяжек. Несколько проб, даже при таком отношении породы к воде (1:1), дают вытяжки с составом и M , близкими к минеральной воде Дзау. Например, углекислотные вытяжки из проб аргиллита и глинистого песчаника, отобранных из керна буровой скважины 44 с глубин 201 и 309 м, характеризуются, соответственно, следующим составом:

$$M\ 6,5 \frac{HCO^3\ 81Cl18}{Na74Ca15},\ M\ 4,8 \frac{HCO^3\ 58Cl34}{Na91}.$$

Таблица 2.15

**СОСТАВ УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОРОД
ОСНОВНЫХ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ГРУЗИИ**

Месторождения	Стратиграфический комплекс	Количество анализов	Формула химического состава	Компоненты, ммоль/л		
				$Na^{++}K^{+}$	Cl^{-}	HCO_3^{-}
Дзау	Миоцен, песчано-глинистая толща	10	$M4,2-8,5 \frac{HCO^3 (89-53) Cl (9-34)}{Na (91-46) Ca (7-32)}$	$\frac{35-84}{53}$	$\frac{4-35}{14}$	$\frac{35-68}{56}$
		5	$M5,8-7,0 \frac{HCO^3 (78-54) SO^4 (14-40)}{Na (58-47) Ca (29-35)}$			
	Нижний мел, карбонатный флиш	9	$M2,5-3,9 \frac{HCO^3 (98-91)}{Ca (93-72) Mg (6-20)}$	$\frac{1-4}{3}$	$\frac{0-1}{1}$	$\frac{29-48}{37}$
		3	$M2,9-3,7 \frac{HCO^3 (88-77) SO^4 (10-4)}{Ca (88-80) Mg (9-14)}$			
	Байос, порфирировая свита	2	$M3,0-4,3 \frac{HCO^3 (95-87)}{Na 52 Mg (39-44)}$	$\frac{2-28}{15}$	$\frac{1-4}{3}$	$\frac{30-52}{38}$
		4	$M2,4-3,8 \frac{HCO^3 (95-87)}{Mg (77-55) Na (21-40)}$			
Зваре	Турон, мергелистая свита	18	$M3,4-8,6 \frac{HCO^3 (99-88)}{Na (91-50) Ca (7-43)}$	$\frac{19-94}{51}$	$\frac{0-2}{1}$	$\frac{40-100}{67}$
	Сеноман, вулканогенная толща	6	$M2,5-3,2 \frac{HCO^3 (97-90)}{Ca (70-54) Na (22-42)}$	$\frac{7-21}{18}$	$\frac{0-2}{2}$	$\frac{28-37}{33}$
		2	$M2,5-3,1 \frac{HCO^3 (97-93)}{Na (70-54) Ca (23-44)}$			
Важас-Цкаро	Нижний мел, карбонатный флиш	15	$M2,8-3,9 \frac{HCO^3 (97-88)}{Ca (93-71) Mg (6-21)}$	$\frac{1-11}{4}$	$\frac{0-1}{1}$	$\frac{30-44}{37}$
		2	$M2,9-3,4 \frac{HCO^3 (87-81) SO^4 (10-18)}{Ca (82-76) Mg (12-16)}$			

Примечание: В столбцах компонентов в числителе — крайние значения, в знаменателе — среднее.

Вытяжки из пород нижнемелового карбонатного флиша имеют в основном HCO_3 -Mg-Ca состав и M 2,5–3,9 г/л.

Породы вулканогенно-осадочной порфиритовой свиты байоса отличаются пестротой минерального состава. Пробы пород этой свиты дали вытяжки HCO_3 -Mg-Na (Na-Mg) состава с M 2,4–4,3 г/л.

На Зварском месторождении все разновидности пород мергелистой свиты нижнего тулона дали вытяжки $\text{HCO}_3\text{-Na}$, реже $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ состава с M 3,4–8,6 г/л.

Вытяжки из туфогенов сеномана характеризуются $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca (Ca-Na)}$ составом. M их колеблется в пределах 2,5–3,2 г/л.

Породы карбонатного флиша нижнего мела месторождения Важас-Цкаро дают вытяжки, идентичные по составу с вытяжками одновозрастных с ними пород месторождения Дзау.

Таким образом, *миоценовая терригенная толща (Дзау) является наиболее благоприятной средой для формирования соляно-щелочных вод, а нижнетуронские мергелистые отложения (Зваре) — бесхлоридных, «чисто» содовых вод.*

В результате изучения ионно-солевого комплекса указанных литолого-стратиграфических подразделений выяснилось, что *породы, вмещающие однотипные по составу минеральные воды, пропитаны разнотипными поровыми растворами.* Вместе с тем породы обоих месторождений имеют «морской» тип ПК. Этот факт представляет интерес не только в связи с генезисом минеральных вод, но и в связи с вопросами палеогидрогеологии районов месторождений и палеогидрохимии соответствующих бассейнов осадконакопления.

Поровые растворы сарматских отложений (Дзау) имеют Cl-Mg-Na или $\text{SO}_4\text{-Cl-Mg-Na}$ состав с M 3,3–45,7 г/л. Несмотря на широкий диапазон их M , ионные соотношения вод относительно стабильны и по этим показателям они обнаруживают сходство с водой современных морей. Некоторые несоответствия отмечаются в содержании сульфат-иона, варьирующего в пределах 0,5–50,0%. В морской воде, как известно, оно составляет около 10%. Указанные различия в сульфатности вод, скорее всего, связаны с биохимическими процессами.

Таким образом, поровые растворы в целом сингенетичны вмещающим породам, т.е. являются седиментогенными и в той или иной степени отражают геохимический облик сарматского моря. Некоторые различия в их составе можно рассматривать как следствие метаморфизации захороненных вод в ходе эпигенетических преобразований осадков. Колебание M поровых растворов в разрезе скважины 45 (табл. 2.16), по-видимому, обусловлено разной степенью промытости пород отдельных водоносных горизонтов (интервалов) циркулирующими в них подземными водами.

Обращает на себя внимание более низкая M поровых растворов пород среднего сармата (3,3–5,0 г/л) по сравнению с таковыми нижнего (15,0–45,7 г/л). Это хорошо коррелируется с палеонтологическими данными. Анализ комплекса фауны показал, что солёность среднесарматского моря, покрывавшего данную территорию, была <5–10%, а раннесарматского — достигала 15–20%. Вполне закономерно, что в сарматских отложениях ПК также имеет «морской» облик и содержит заметное количество обменного натрия, иногда превалирующего над ионами магния и кальция.

Таблица 2.16

Ионно-солевой комплекс водовмещающих пород месторождения УГЛЕКИСЛОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ ДЗАУ
(скв. 45)

№№ проб	Глубина отбора пробы, м	Порода, возраст	Карбонатность породы (CO ₂ %)	Естественная влажность породы, %	Поглощённые катионы, ммоль/100 г				Компоненты поровых растворов, ммоль/л							pH	Формула химического состава
1	2	3	4	5	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ёмкость ПК	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Σ ионов	17	18
1	25	Глина песчанис- тая, N ¹ ₁ S ₂	8,8	11,4	6,6	5,5	10,0	22,1	2,4	—	55,0	5,6	9,3	42,5	114,8	7,4	M3,3 [—] Na74 Mg16 [—]
2	49	Мергель, алевро- литовый, N ³ ₁ S ₂	23,1	4,6	1,7	1,0	5,6	8,3	2,8	34,0	34,0	3,8	3,4	63,6	141,6	7,4	M4,5 [—] Na84 Mg11 [—]
3	72	Мергель с гидро- окислами желе- за, N ¹ ₁ S ₂	21,8	5,0	3,0	3,2	6,4	12,6	4,0	8,0	74,0	3,7	16,7	65,6	172,0	—	M5,0 [—] Na76 Mg19 [—]
4	93	Песчаник с гидроокислами железа, N ³ ₁ S ₁	21,4	8,0	4,0	2,9	6,9	13,8	1,2	—	260,0	16,2	33,1	211,9	522,4	4,7	M15,0 [—] Na81 Mg13 [—]

Таблица 2.16 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5	107	Алевролит арко- зовый, $N_1^3s_1$	15,2	7,4	2,6	3,8	6,4	13,8	2,4	350,0	390,0	37,2	193,7	н.с.	н.с.	7,5	$M45,7 \frac{Cl53 SO^{+47}}{Na69 Mg26}$
6	135	Глина алевролитис- тая, $N_1^3s_1$	11,6	5,5	2,6	3,3	7,8	13,7	5,8	87,6	428,1	27,0	63,0	431,5	1043	7,4	$M31,0 \frac{Cl82 SO^{+17}}{Na83 Mg12}$
7	184	Алевролит углистый с пи- ритом, $N_1^3s_1$	10,0	6,2	5,6	2,4	5,7	13,7	нет	140,0	1380	14,9	74,4	188,7	556,0	8,7	$M17,2 \frac{Cl50 SO^{+17}}{Na68 Mg27}$
8	211	То же	12,5	6,7	5,4	3,2	7,9	16,5	3,6	4,0	216,0	2,8	27,0	193,8	447,2	8,2	$M13,0 \frac{Cl97}{Na87 Mg12}$
9	226	То же	12,4	9,6	7,8	3,2	8,7	19,4	3,0	26,0	275,0	22,3	37,2	244,5	608,0	7,0	$M17,7 \frac{Cl90 SO^{+48}}{Na80 Mg12}$
10	237	То же	9,4	8,4	10,5	3,2	10,4	24,1	2,4	208,0	400,0	38,0	92,2	480,2	1220,8	7,8	$M37,3 \frac{Cl66 SO^{+34}}{Na79 Mg15}$
11	252	Известняк, $N_1^3s_1$	21,0	6,7	12,1	4,0	8,1	24,2	2,8	2,0	312,0	7,4	29,8	279,6	633,6	8,3	$M18,3 \frac{Cl98}{Na88 Mg9}$
12	257	Алевролит, $N_1^3s_1$	13,8	9,6	14,2	3,6	8,5	26,3	1,0	26,0	414,0	37,2	92,8	311,0	912,0	8,3	$M25,1 \frac{Cl94}{Na71 Mg21}$

Таким образом, в силу благоприятного сочетания геолого-структурных и палеогидродинамических условий сарматские отложения в данном районе в течение всей геологической истории практически не подвергались промыванию пресными инфильтрационными водами. В них сохранились все компоненты морского ионно-солевого комплекса, а следовательно, и источники всех главных солевых ассоциаций $Cl-HCO_3-Na$ (соляно-щелочных) вод, что указывает на тесную генетическую связь минеральной воды Дзау с вмещающими её породами.

К иному заключению приводят данные гидрогеохимического изучения пород-коллекторов месторождения Зваре. Породы мергелистой свиты нижнего турона содержат щелочные (pH 8,6–9,6) поровые растворы $SO_4-HCO_3-Mg-Na$ состава с M 3,4–6,4 г/л. В их анионном составе ионы хлора, как правило, занимают последнее место, а в некоторых случаях они вообще отсутствуют (табл. 2.17). Всё это ставит под сомнение сингенетичность поровых растворов вмещающим их породам, хотя есть вероятность, что последние отлагались в бассейне, резко отличающемся по анионному составу от вод современных морей.

Уместно отметить, что вопрос об идентичности состава вод современных морей и морей прошлых геологических эпох является дискуссионным. Нет оснований считать, что эти породы подверглись сильному воздействию инфильтрагенных вод, так как этому не отвечает «глауберовосодовый» состав поровых растворов и преобладание обменного натрия над кальцием и магнием в ПК. Избирательный вынос хлоридов из порового раствора, содержащего также легкорастворимые соли $NaHCO_3$ и Na_2SO_4 , по-видимому, исключается. Мы не вправе утверждать, что состав этих поровых растворов сформировался в результате метаморфизации состава захороненной морской воды при эпигенезе осадков в сторону обогащения её гидрокарбонатными ионами, что может иметь место вследствие сульфатредуцирующих процессов, протекающих при раннем диагенезе осадков, богатых ОВ, в условиях восстановительной среды.

Но всё же остаётся непонятной причина исчезновения хлора — ведущего аниона типичной морской воды, который, как известно, является наиболее устойчивым (геохимически консервативным) ионом среди всех других макрокомпонентов природных вод. Представляется логичным считать, что рассматриваемые поровые растворы сингенетичны вмещающим породам и по составу примерно соответствуют составу воды ранне-туронского моря центральной части Малого Кавказа. Примечательно, что верхнемеловые отложения этого региона очень бедны палеонтологическими остатками, и поэтому геологи-съемщики рассматривают их в виде нерасчленённой карбонатной серии [Гамкрелидзе, Лобжанидзе, 1984]. Есть некоторые основания предполагать, что причиной всего этого является неблагоприятная для обитания морских организмов водная среда в туронском бассейне осадконакопления.

**Ионно-солевой комплекс водовмещающих пород верхнего мела
месторождения углекислой минеральной воды Зваре (СКВ. 29)**

№№ проб	Глубина отбора, м	Порода	Карбонатность породы (CO ₂ %)	Естественная влажность, %	Поглощённые катионы, ммоль/100 г				Компоненты порowych растворов, ммоль/л						pH	Формула химического состава	
					Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ёмкость ПК	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺			Σ ионов
1	108	Мергель пес- чанистый	11,8	6,8	7,3	1,2	7,2	15,7	33,0	11,4	1,6	3,4	7,2	35,4	92,0	8,6	$\frac{HCO^3_2 SO^4_{25}}{M3,6 Na77 Mg16}$
2	145	Мергель пе- литоморфный	11,0	6,6	14,2	3,2	10,0	27,4	32,0	28,6	1,4	—	9,4	52,4	123,8	8,7	$\frac{HCO^3_{52} SO^4_{46}}{M4,7 Na85 Mg15}$
3	200	Алевролит из- вестковистый	2,0	8,6	17,1	2,2	8,2	27,5	52,0	26,5	3,4	—	7,4	74,5	163,8	9,6	$\frac{HCO^3_{63} SO^4_{32}}{M6,4 Na90 Mg10}$
4	230	То же	2,3	9,7	—	—	—	—	38,5	13,3	2,6	2,9	10,0	41,5	108,8	9,5	$\frac{HCO^3_{70} SO^4_{24}}{M4,2 Na76 Mg18}$
5	275	То же	2,0	10,0	19,9	5,0	16,4	41,3	30,0	9,4	4,3	3,1	6,3	34,3	87,4	9,4	$\frac{HCO^3_{68} SO^4_{22}}{M3,4 Na78 Mg14}$
6	291	Аргиллит	6,1	7,8	18,1	5,7	14,3	38,1	28,0	17,3	2,8	4,0	7,4	36,3	95,4	9,4	$\frac{HCO^3_{58} SO^4_{37}}{M3,6 Na76 Mg15}$
7	340	Мергель	—	13,0	16,0	3,1	11,4	30,4	36,5	19,2	1,6	—	6,3	51,0	114,6	9,4	$\frac{HCO^3_{64} SO^4_{34}}{M4,5 Na89 Mg11}$
8	370	Аргиллит из- вестковистый	2,3	9,8	21,0	3,1	17,2	41,3	42,0	24,4	1,7	—	5,9	62,2	136,2	9,5	$\frac{HCO^3_{61} SO^4_{36}}{M5,3 Na91 Mg9}$

Имеет смысл задаться вопросом: не существует ли определённой взаимосвязи между составом сингенетичных пород поровых растворов морских осадков с захороненными в них организмами? Если такая зависимость, хотя бы в общих чертах, будет установлена, то поровые растворы и ископаемые организмы данного литолого-стратиграфического комплекса могут служить средствами взаимного контроля при палеогидрогеодинамических и палеогидрогеохимических исследованиях. Это может служить основой и для палеоэкологических выводов. Серьёзным препятствием для выявления характера отмеченной взаимосвязи является разобщённость отдельных видов палеонтологических и палеогидрогеологических исследований. К сожалению, палеонтологов пока ещё мало интересуют поровые растворы, а гидрогеологов — ископаемые организмы.

При сравнении химического состава и количественных показателей ионно-солевого комплекса пород, вмещающих минеральные воды Дзау и Зваре, видно, что общим для этих пород является наличие в их составе карбонатов кальция (магния) и «морской» облик катионов поровых растворов и поглощённых оснований. Всё это является достаточным условием для формирования содовой составляющей соляно-щелочных вод. Отличие от сарматских отложений породы мергелистой свиты нижнего турона практически лишены источников хлоридов — одной из главных составляющих углекислых минеральных вод Дзау и Зваре. Всё это даёт основание наметить два пути формирования химического состава минеральных вод *Ессентукского типа*: 1) *углекислотное и диффузионное выщелачивание пресными водами пород, содержащих седиментационную морскую воду, и последующие обменно-адсорбционные процессы в системе «вода — ПК пород»*; 2) *проникновение умеренно минерализованных хлоридных вод в карбонатизированные терригенные породы, при наличии в них обменных ионов натрия и эндогенной углекислоты. Результирующим эффектом в обоих случаях будет формирование соляно-щелочных вод.*

2.3.4. Обменная адсорбция как фактор формирования состава и режима вод месторождения Боржоми

Месторождение Боржомских минеральных вод приурочено к центральной части Аджаро-Триалетской складчатой зоны Малого Кавказа. В тектоническом отношении оно представлено крупными Боржомской и Ломистинской антиклиналями и разделяющей их Баратхевской синклиналью. Здесь отмечается наличие зон различных тектонических нарушений, питающих трещинно-жильную систему карбонатной толщи верхнего мела — палеогена восходящими термальными водоуглекислыми флюидами.

Разведанная площадь месторождения составляет ~20 км². Она разделена на три эксплуатационных участка: «Центральный», «Ликани»,

«Вашловани-Квибиси». Первые два охватывают сводовую зону Боржомской антиклинали, а третий находится в пределах Баратхевской синклинали.

Древнейшие отложения, обнаруженные в районе месторождения, представлены карбонатной толщей турона – сеномана мощностью до 1000 м. Они перекрыты породами палеоцена – нижнего эоцена (Боржомский флиш), представленными чередующимися мергелями, аргиллитами, известняками, алевролитами и песчаниками, мощностью до 1200 м. Затем следует мощная (до 3000 м) вулканогенно-осадочная толща среднего эоцена, сложенная туфами, туфобрекчиями и туфопесчаниками. Эта толща обнажена на поверхности в основном за пределами Боржомского месторождения.

Согласно данным геолого-геофизических и буровых работ, проведённых в центральной части Аджаро-Триалетии, карбонатная толща турона – сеномана подстилается мощными вулканогенно-осадочными образованиями альба – сеномана, залегающими на доюрском кристаллическом субстрате.

Минеральная вода Боржоми вскрыта скважинами в отложениях палеоцена, иногда и в карбонатной толще верхнего турона – сенона на глубинах от первых десятков до 1000–1500 м. Эталоном Боржомской минеральной воды принято считать источник 1 (Екатериновский):

$$CO_2 \text{ 0,8 М 6,1 } \frac{HCO^3 \text{ 83 Cl 15}}{Na \text{ 87 Ca 7}} pH \text{ 6,8 } T \text{ 34}.$$

На месторождении известны подземные воды с иными показателями химического и газового состава: пресные слабоминерализованные (2–3 г/л), высокоминерализованные (10–28 г/л) неуглекислые, метановые, гидросульфидные и др. Общим для всех этих типов вод является присутствие в их составе гидрокарбонатных (карбонатных) и хлоридных солей натрия и практическое отсутствие сульфатов. Такая гидрогеохимическая пестрота месторождения, сложные геолого-гидрогеологические условия его затрудняют выяснение проблемы формирования и генезиса Боржомской минеральной воды.

Боржомское месторождение начиная с 40-х годов XIX в. служило объектом работ многочисленных исследователей (Г.В. Абих, Г.В. Струве, А.А. Штакман, Р.Д. Купцис, К.К. Фохт, С.В. Обручев и др.). Целенаправленные гидрогеологические разведочные работы были начаты в 1927 г. под руководством А.Н. Огильви. До этого курорт пользовался минеральной водой естественных источников с суммарным дебитом 90 м³/сут. В 30-х годах на Боржомском месторождении работал А.М. Овчинников, затем гидрогеологическими исследованиями занимались С.С. Чихелидзе, И.М. Буачидзе и многие другие.

В результате накоплен большой фактический материал, полученный в ходе разведочно-съёмочных гидрогеологических работ и многолетних режимных наблюдений. Однако этот материал оказался недостаточным

для однозначного решения вопроса о генезисе минеральной воды, объяснения наблюдаемых на месторождении гидрогеодинамических и гидрогеохимических явлений, в значительной мере осложняющих условия его разработки. Речь идёт о неуклонном снижении дебита добывающих скважин, падении пьезометрического уровня и во многих случаях — опреснении минеральной воды вслед за прекращением самоизлива. Всё это создаёт большие трудности в обеспечении растущей потребности курорта и заводов розлива в минеральной воде. С этим обстоятельством связано появление термина «Боржомская проблема». Из множества (около 100) скважин, вскрывших кондиционную Боржомскую воду, до последнего времени эксплуатировалось всего лишь 9, с суммарным дебитом $\sim 500 \text{ м}^3/\text{сут.}$ Они оказались относительно «долгоживущими», хотя тенденция к уменьшению их дебита в той или иной мере продолжается до сих пор. Остальные, ранее эксплуатируемые, но затем бездействующие скважины были либо ликвидированы, либо оставлены в качестве наблюдательных.

Эти и целый ряд других важных вопросов теоретического и прикладного характера является дискуссионными, что объясняется не только сложностью проблемы, но и тем, что Боржомское месторождение за всю историю гидрогеологических исследований не подвергалось комплексному изучению с привлечением методов геохимического анализа водовмещающих пород. Совершенно очевидно, что данные химического и газового состава одной лишь жидкой фазы системы «вода — порода» не могут решить вопрос о характере процессов взаимодействия и генетического взаимоотношения между звеньями этой системы. Отметим, что все существующие высказывания и заключения по «Боржомской проблеме» основываются на общих соображениях, опирающихся главным образом на данных изменения химического состава минеральных вод во времени и пространстве, а также изучения гидрогеодинамических особенностей месторождения без должного учёта роли геологической среды.

На основе результатов гидрогеохимического исследования месторождения Боржоми с применением разработанной нами методики экспериментального физико-химического моделирования в системе «вода — порода — газ», а также изучения ионно-солевого комплекса многочисленных образцов кернов в совокупности с разнообразными лабораторными и полевыми экспериментами и натурными наблюдениями была выработана новая концепция об условиях формирования химического состава Боржомских минеральных вод. Доказана причинно-следственная связь систематического ухудшения эксплуатационных параметров скважин с литолого-гидрогеохимическими процессами в системе «вода — порода», причём первостепенную роль в этом, как оказалось, играют обменно-адсорбционные процессы.

Массовому геохимическому анализу подверглись 92 пробы пород из кернов разных скважин, вскрывших отложения палеоцена — нижнего

эоцена (Боржомский флиш), верхнего турона — сенона (карбонатная толща) и сеномана (вулканогенно-осадочная толща). Общая мощность этих комплексов достигает 4000 м.

В таблице 2.18 приведены крайние и средние для каждого литолого-стратиграфического подразделения значения полученных данных о карбонатности пород, содержании в них обменных катионов и составе углекислотных вытяжек, приготовленных по вышеописанной методике.

По составу ионно-солевого комплекса пород в разрезе верхнего мела — палеогена выделяются три сильно отличающихся друг от друга литолого-стратиграфических горизонта:

1) вулканогенно-осадочных пород сеномана с преимущественно хлоридным ионно-солевым комплексом;

2) мергелистой свиты нижнего турона с «содовым» ионно-солевым комплексом пород и с аномально высокой ёмкостью ПК, обогащённого обменным натрием;

3) карбонатной серии верхнего турона — сенона с «содовым» ионно-солевым комплексом и с низкой ёмкостью ПК, обеднённого адсорбированным натрием.

Таким образом, вся толща морских отложений, начиная с нижнего турона до нижнего эоцена включительно, содержит близкий по качественным, но сильно неоднородный по количественным показателям «морской» тип ПК. Присутствие в нём обменного натрия объясняет исключительно содовый состав циркулирующих в нём как пресных, так и минерализованных вод. Неоднородность количественных показателей ПК проявляется в том, что содовые воды разных водоносных горизонтов отличаются друг от друга величиной *M*.

Имея в виду формирование состава Боржомской минеральной воды, очень важным фактом является крайне незначительное содержание хлоридов в осадочной толще морского генезиса (турон — сенон — палеоцен) и наличие их в заметных количествах в вулканогенно-осадочных образованиях сеномана при полном отсутствии в составе последних «содового комплекса».

Если считать достоверным инфильтрационное происхождение основной массы Боржомской воды (что вряд ли подлежит сомнению), то объяснительным условием её преобразования в минеральную является углекислотное воздействие на породы всех названных литолого-стратиграфических горизонтов. Исключение представляют вулканогены сеномана, в которых хлориды могут накапливаться в воде и без участия CO_2 с той последовательностью, с какой они залегают в разрезе месторождения, с учётом всех факторов, благоприятствующих насыщению вод CO_2 и их восходящему движению.

Процессы формирования состава уникальной Боржомской минеральной воды берут начало в вулканогенах сеномана (возможно, и альба),

Таблица 2.18

ЛИТОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОРЖОМИ

Возраст	Кол-во проб	Карбонатность, (CO ₂ %)	Поглощённые катионы, ммоль/100 г					Солевой состав углекислотных вытяжек, ммоль/л						М, г/л
			Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ёмкость ПК	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	Mg(HCO ₃) ₂	Ca(HCO ₃) ₂			
<i>Р</i>	26	$\frac{1,1-28,5}{8,3}$	$\frac{1,1-8,1}{3,8}$	$\frac{0,1-3,0}{1,1}$	$\frac{5,0-16,0}{7,6}$	$\frac{7,7-19,8}{12,5}$	$\frac{0,3-1,4}{0,5}$	$\frac{0,6-4,5}{1,3}$	$\frac{1,0-40,2}{17,1}$	$\frac{0,6-9,2}{4,0}$	$\frac{4,2-19,0}{12,0}$	$\frac{1,5-4,3}{2,9}$		
<i>K₂t_{2-sm}</i>	35	$\frac{2,7-35,1}{20,8}$	$\frac{1,1-7,5}{3,3}$	$\frac{0,2-2,1}{1,0}$	$\frac{4,7-7,0}{5,7}$	$\frac{6,9-15,4}{9,6}$	$\frac{0,4-0,9}{0,6}$	$\frac{0,6-5,8}{2,1}$	$\frac{0,3-38,0}{14,6}$	$\frac{0,7-7,3}{3,2}$	$\frac{5,5-25,2}{13,7}$	$\frac{1,6-4,3}{2,8}$		
<i>K₂t₁</i>	13	$\frac{3,7-19,0}{8,1}$	$\frac{7,3-21,0}{16,2}$	$\frac{1,2-5,7}{3,4}$	$\frac{7,1-17,2}{12,0}$	$\frac{15,7-44,0}{37,1}$	$\frac{0,0-1,5}{0,4}$	$\frac{0,6-3,7}{2,4}$	$\frac{40,0-90,4}{56,8}$	$\frac{1,1-4,5}{2,4}$	$\frac{8,0-24,5}{15,6}$	$\frac{5,2-8,6}{6,4}$		
<i>K₂s₂</i>	11	—	—	—	—	—	$\frac{0,6-7,0}{4,4}$	$\frac{2,6-22,3}{9,5}$	$\frac{3,4-54,4}{20,3}$	$\frac{0,0-2,9}{1,4}$	$\frac{7,5-39,6}{18,7}$	$\frac{3,2-6,2}{4,2}$		
<i>K₂s₁</i>	7	—	—	—	—	—	$\frac{8,6-17,1}{12,1}$	$\frac{0,2-2,9}{0,4}$	$\frac{0,0-7,0}{1,8}$	$\frac{0,0-3,6}{1,2}$	$\frac{26,8-44,0}{33,8}$	$\frac{2,7-5,6}{4,1}$		

где циркулируют слабоминерализованные хлоридные воды, состав которых, по данным скважин 6-П и 29а, расположенных в 10 км к северу от курорта Боржоми у с. Чрдили, таков:

$$\text{скв. 6-П (глубина 100 м)} — M 2,3 \frac{Cl^{197}}{Ca^{51}Na^{49}},$$

$$\text{скв. 29а (глубина 1011 м)} — M 2,8 \frac{Cl^{186}HCO_3^{14}}{Na^{80}Ca^{18}}.$$

При восходящем движении хлоридная вода претерпевает значительные геохимические изменения. В мергелистой свите нижнего турона мощностью до 600 м она обогащается $NaHCO_3$; концентрация соды здесь может достичь значительных величин, примерно в 3–5 раз превышающих её количество в Боржомской минеральной воде (5–7 г/л $NaHCO_3$). Об этом свидетельствуют не только показатели ионно-солевого комплекса пород этой свиты, но и данные опробования Ликанской параметрической скважины 1, которая на больших глубинах (>2600 м) в туронских отложениях вскрыла содовые воды с M 16–28 г/л. Отложения остальной части разреза верхнего мела и палеоцена – нижнего эоцена, которые являются «нематеринскими» для Боржомской воды, выступают в роли адсорбционного гидрогеохимического барьера, «поглощающего» некоторую часть сверхравновесного количества химических элементов (главным образом ионов натрия и гидрокарбоната) из восходящего потока высокоминерализованной содовой воды, мигрирующей сюда из нижнетуронского водоносного горизонта, придавая ей состав и M , присущие собственно Боржомской воде.

Нам уже известно, что сода образуется за счёт двух одинаково важных, взаимообусловленных и быстротекущих процессов — растворения $CaCO_3$ и катионного обмена между кальцием воды и поглощённым натрием породы. Следует подчеркнуть, что в природе не известны углекислые содовые растворы с концентрацией $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 , отвечающей величине растворимости этой соли (~200 г/л). M углекислых термальных вод (T до 80 °C), развитых в гидрогеологических структурах альпийской зоны, обычно <10 г/л и в исключительно редких случаях достигает 60 г/л (Тунгор, о. Сахалин). Если в процессах углекислотного выщелачивания натрий-содержащих алюмосиликатов высвобожденные из кристаллических решёток катионы целиком переходят в углекислую воду и не адсорбируются глинистыми новообразованиями, то не должны существовать какие-либо барьеры, препятствующие насыщению углекислой воды содой, особенно в условиях затруднённого гидрогеодинамического режима. При катионообменных процессах содообразования такой барьер существует, им служит концентрация и соотношение обменных катионов в ПК породы. Величиной этого соотношения лимитируется количество тех же катионов в равновесном

с данной породой водном растворе. Исходя из закона действующих масс, когда величина C_{Na}/C_{Ca} в воде достигнет значения, соответствующего обменно-адсорбционному равновесию с неизменным ПК породы, процессы содообразования в системе «углекислая вода — порода» прекращаются.

Доказательством образования Na_2CO_3 обменно-адсорбционным путём и генетической приуроченности содовой составляющей Боржомской воды к мергелистой свите нижнего турона служит отсутствие в породах этой свиты вторичных выделений (прожилков и вкраплений) кальцита. Бесспорно, что там, где происходит растворение $CaCO_3$, одновременно не может иметь место выпадение в осадок этого же минерала.

Гидрогеохимические противоречия, существующие между составом высокоминерализованной содовой воды нижнетуронского горизонта и ионно-солевым комплексом чуждых для неё коллекторов, являются прямым фактором уменьшения дебита, и напора минеральной воды и опреснения её в бездействующих скважинах.

В этих условиях, благодаря обратимости катионного обмена и слабой растворимости $CaCO_3$, процессы взаимодействия в неравновесной системе «вода — порода» направлены в сторону адсорбции натрия и десорбции кальция с последующим выпадением в осадок $CaCO_3$, вызывая тем самым понижение M воды и гидрогенную кольматацию трещин. Последнее явление не следует связывать с выделением CO_2 из воды при её восходящем движении, так как в этом случае мы наблюдали бы осаждение травертина у выходов минеральных вод и на стенках обсадных труб; вместе с тем в природе не известны содосодержащие углекислые воды, дегазация которых сопровождалась бы образованием травертина.

Процессы десорбции кальция и выпадение в осадок $CaCO_3$ оставляют ярко выраженные следы в породах в виде обилия прожилков кальцита, которые ассоциируются исключительно с нематеринскими для Боржомской воды породами карбонатной толщи верхнего мела — палеогена.

Таким образом, *непрерывному во времени процессу окончательного формирования состава Боржомской минеральной воды сопутствует сопряжённая во времени химическая кольматация трещин вмещающих пород. В этом заключается основная причина систематического ухудшения фильтрационных свойств пород и, как следствие, постоянное ухудшение эксплуатационных гидрогеодинамических параметров скважин месторождения Боржом.* Наглядным доказательством этого служит временное (на несколько недель) «оживление» бездействующих скважин с опреснённой водой при сейсмических толчках, приводящих в соответствующих структурах к образованию новых систем трещин, способствующих улучшению фильтрационно-ёмкостных показателей трещинных коллекторов.

Кроме гидрогеохимических факторов в формировании состава и режима минеральной воды значительную роль играют геолого-структурный и гидрогеодинамический факторы. Первый из них в основном определяет

температура падения напора вод и дебита скважин, а второй в значительной мере воздействует на ход гидрогеохимических процессов в системе «вода — порода». Скважины, заложенные в сводовой зоне Боржомской антиклинали (Центральный участок), характеризуются более медленным и затухающим во времени темпом падения напора и дебита воды, чем скважины, пробуренные в пределах Баратхевской синклинали (Вашловани-Квибийский участок). Нужно полагать, что породы, слагающие антиклинальную структуру, разбиты более густой сетью трещин и характеризуются более высокой степенью их раскрытия, чем породы, выполняющие синклинальную структуру. Поэтому относительная роль кольтмации трещин в ухудшении фильтрационных свойств пород во времени должна быть соответственно различной.

Роль гидрогеодинамического фактора в формировании состава минеральной воды особенно велика. Постоянный водообмен во вмещающих нематеринских породах является необходимым условием не только для окончательного формирования минеральной воды, но и для того, чтобы она сохранила кондиционный состав в нематеринских коллекторах, по отношению к которым в ней содержится сверхравновесное количество химических элементов (особенно ионов Na^+ и HCO_3^-).

Опреснение минеральной воды в ныне бездействующих скважинах связано не с притоком маломинерализованной воды, как это представляется на первый взгляд, а является результатом опресняющего воздействия нематеринских коллекторов. При высоких скоростях фильтрации породы поглощают из воды меньше химических элементов, чем при низких скоростях. Причём независимо от скорости фильтрации между породой и водой всё же не достигается окончательное равновесие, и вода выходит на поверхность с составом и M , не отвечающими равновесному состоянию с вмещающими породами. Это равновесие достигается при условии неподвижности воды (прекращение самоизлива, остановка фонтанирующей скважины), когда рассматриваемые коллекторы способны опреснить воду до M 1,4–2,5 г/л. Помимо экспериментов всё вышесказанное подтверждается и данными натурных наблюдений: а) откачка опреснённой воды с отрицательным уровнем в скважинах, как правило, приводит к восстановлению прежнего химического состава минеральной воды, б) временная остановка фонтанирующих скважин приводит к опреснению минеральной воды, в) с увеличением водоотбора M воды повышается.

Возможность «поглощения» породой из раствора сверхравновесного количества соды нами доказана и экспериментально. Чистый содовый раствор с концентрацией $NaHCO_3$ 20 г/л (238 ммоль/л) был профильтрован через размельчённую породу (мергель) массой около 300 г, помещённую в стеклянную колонку высотой 25 см. С целью проведения фракционного химического анализа, фильтраты отбирались последовательно по 15 мл. В отобранных 10 фракциях определялись концентрации ионов натрия и гидрокарбоната.

Для первых трёх фракций концентрация ионов Na^+ и HCO_3^- в фильтрате составила соответственно 40 и 50 ммоль/л против 238 ммоль/л в исходном растворе (табл. 2.19). В последующих фракциях их концентрация постепенно возрастала, приближаясь к исходному значению.

Таблица 2.19

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЕВОГО И ГИДРОКАРБОНАТНОГО ИОНОВ (ММОЛЬ/Л) ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ СОДОВОГО РАСТВОРА ЧЕРЕЗ РАЗМЕЛЬЧЁННУЮ ПОРОДУ (МЕРГЕЛЬ)

Ионы	Исходный раствор	Номер фракции									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Na^+	238	40	40	40	68	113	170	180	204	211	222
HCO_3^-	238	50	50	50	70	115	175	200	210	214	225

Таким образом, одна и та же карбонатная порода с «морским» типом ПК способна не только обогащать воду содой, но и поглощать из неё сверхравновесное количество этой соли. Конечно, это происходит за счёт обратного хода содообразовательных катионно-обменных процессов. По мере насыщения ПК натрием раствора порода постепенно теряет эту способность и, наконец, становится инертной по отношению к данному содовому раствору.

Для прогнозирования направленности гидрогеохимической эволюции системы «углекислая вода — карбонатная порода с "морским" типом ПК» был поставлен эксперимент по многократному углекислотному выщелачиванию породы (табл. 2.20).

Таблица 2.20

СОСТАВ МНОГОРАЗОВЫХ УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК (1–5) ИЗ МЕРГЕЛЯ

Соли	Концентрация солей, ммоль/л				
	1	2	3	4	5
$NaHCO_3$	29,5	9,5	2,6	2,1	1,2
$Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2$	6,5	15,5	16,4	18,4	19,0

Многократную вытяжку в данном случае можно рассматривать в качестве физико-химического моделирования литолого-гидрогеохимических процессов преобразования состава подземных вод и ионно-солевого комплекса пород в условиях постоянного водообмена во вмещающих породах.

По данным пятикратных углекислотных вытяжек из мергеля можно заключить, что в условиях постоянного водообмена процессы взаимодействия углекислых вод с карбонатными глинистыми породами с «морским» типом ПК будут направлены в сторону: а) постепенного промывания содоматеринских пород от поглощённого натрия и как следствие — превращения содовой воды

в воду типа Нарзан; б) декарбонатизации пород и преобразования их ПК из «морского» типа в «континентальный». Разумеется, указанная направленность обменно-адсорбционных процессов будет соблюдаться только при условии отсутствия каких-либо источников образования в породах новых коллоидов, обогащённых натрием.

Важно отметить, что тенденция превращения Боржомской содовой воды в Нарзанный тип обнаруживается на старых эксплуатационных участках месторождения Боржоми (Ликани и Центральный). Это хорошо видно из таблицы 2.21, в которой приведены усреднённые данные многочисленных анализов минеральных вод по участкам этого месторождения.

Таблица 2.21

УСРЕДНЁННЫЕ ДАННЫЕ АНАЛИЗОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПО УЧАСТКАМ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОРЖОМИ (по данным Н.В. ЦЕРЦВАДЗЕ [1959])

Участок	Компоненты, ммоль/л				
	HCO_3^-	Cl^-	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Σ ионов
Вашловани-Квибиси	4374	400	72	1800	6646
Центральный	4016	392	134	1561	6103
Ликани	3904	247	277	1226	5654

Если ионную форму выражения химических анализов переведём в солеую и построим гидрогеохимический профиль по линии участков Вашловани-Квибиси — Центральный — Ликани, то увидим схожую с экспериментальными данными ситуацию (рис. 2.38). Она заключается в том, что параллельно с уменьшением концентрации NaHCO_3 (от 67,4 до 46,0 ммоль/л) суммарная концентрация $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ увеличивается (от 4,6 до 18,0 ммоль/л). Всё это, очевидно, указывает на то, что эти участки отличаются друг от друга по степени промытости содоматеринских пород от «содового комплекса». Нужно полагать, что наибольшей промытостью характеризуются породы Ли-

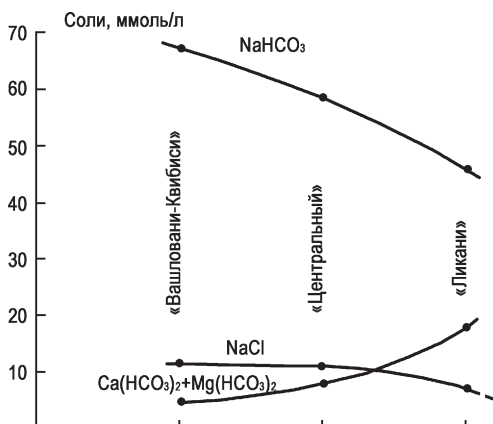


Рис. 2.38. Гидрогеохимический профиль по линии участков Вашловани — Квибиси — Центральный — Ликани

канского участка, наименьшей — Вашловани-Квибийского, промежуточное положение в этом отношении занимает Центральный участок.

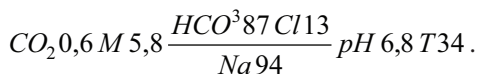
На основе опытных данных сделан вывод относительно причин опреснения Боржомских минеральных вод в бездействующих скважинах, согласно которому после прекращения самоизлива наступает новая гидрогеодинамическая ситуация, близкая по своему характеру к застойному водному режиму, при котором в нематеринских коллекторах минеральные воды опресняются до $M\ 1,4\text{--}3,0$ г/л против исходной $6\text{--}8$ г/л. Этот вывод находит полное подтверждение в результатах полевого эксперимента, проведённого на фонтанирующей эксплуатационной скважине 38-Э, преследовавшего цель выявить характер воздействия на химический состав минеральной воды нарушения режима работы скважины.

Для нарушения гидрогеодинамического равновесия упомянутая скважина (Вашловани-Квибийский участок, глубина 1300 м, обсажена до глубины 1284 м, в интервале 750—1284 м трубы перфорированы, эксплуатационный интервал 750—1300 м) была оставлена на 16 дней.

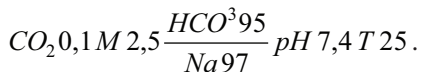
Надо сказать, что по техническим причинам не было обеспечено полное прекращение самоизлива; если при свободном самоизливе дебит скважины был $128\text{ м}^3/\text{сут}$, то после её остановки дебит стал $5\text{ м}^3/\text{сут}$. Но этот «недостаток», связанный с остановкой скважины, оказался полезным для получения очень важной гидрогеохимической информации. В этом мы убедились в ходе обсуждения полученных результатов.

Наблюдения велись следующим образом. С момента пуска скважины в течение семи дней было отобрано 38 проб воды: вначале через каждые 10 мин., затем через 20—30 мин., а в последующие дни через 20—24 часа, до стабилизации состава изливающейся воды.

До остановки скважины, при свободном самоизливе, минеральная вода имела следующий состав:



После её пуска на протяжении 50 мин. из неё изливалась значительно менее минерализованная вода «чисто» содового состава:



Затем M воды постепенно повысилась, и после четырёх суток вытяжки она приобрела обычный состав с характерными для минеральной воды этой скважины величиной pH , содержанием CO_2 и T .

Обращает на себя внимание стабильность химического состава опреснённой воды в первых шести пробах, отобранных в течение 50 мин. В этом интервале времени наблюдалось только лишь некоторое повышение содержания CO_2 с одновременным понижением величины pH воды.

Следует считать, что за это время на поверхность изливалась вода, заполняющая ствол скважины выше зоны опреснения (на глубине >700 м). Здесь же заметим, что в момент остановки скважины эта часть её ствола была заполнена обычной (неопреснённой) минеральной водой; затем последняя была целиком вытеснена из ствола опреснённой водой благодаря частичной разгрузке остановленной скважины. Если бы скважина была закрыта с полным прекращением самоизлива, то нам не удалось бы зафиксировать состав воды, формирование которой происходило в нарушенных гидрогеодинамических условиях за столь короткое время.

Таким образом, мы имеем возможность сопоставить между собой воды с максимальной и минимальной величиной M , одна из которых формируется соответственно в ненарушенных, а другая — в нарушенных гидрогеодинамических условиях.

Данные солевого состава проб воды приведены в таблице 2.22.

Таблица 2.22

СОЛЕВОЙ СОСТАВ ВОДЫ СКВАЖИНЫ 38-Э

№№ проб	Т°С	рН	CO_2 , мг/л	Солевой состав, ммоль/л			Формула состава воды
				$NaCl$	$NaHCO_3$	$Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2$	
0	34	6,8	572	10,0	57,6	4,4	$M5,8 \frac{HCO^3 87 Cl 13}{Na 94 Ca 4}$
6	25	7,4	83	1,6	28,3	0,9	$M2,5 \frac{HCO^3 95}{Na 97}$
38	32	6,8	567	9,6	57,4	4,2	$M5,7 \frac{HCO^3 86 Cl 14}{Na 94}$

Примечания: проба 0 взята до остановки скважин, 6 и 38 — соответственно на 50-й минуте и на седьмой день после пуска скважины.

Как видно, за семь дней после пуска скважины практически восстановились все показатели состава минеральной воды; существенной разницы между пробами 0 и 38 не обнаруживается. Причём при уменьшении M от 5,8 до 2,5 г/л концентрация $NaCl$ уменьшилась в 6,2 раза (с 10,0 до 1,6 ммоль/л), а концентрация $NaHCO_3$ всего лишь в 2 раза (с 50,7 до 28,3 ммоль/л).

Обратимся теперь к данным режимных наблюдений над составом минеральных вод, претерпевших опреснение в эксплуатационных скважинах после прекращения самоизлива (бездействующие скважины 13, 37а и 37р Центрального участка). После пуска их M воды снизилась с 6,0–6,5 до 2–3 г/л, при этом концентрация $NaCl$ уменьшилась в 9–14 раз, тогда как $NaHCO_3$ — всего в 2–3 раза. Диспропорции концентраций этих солей при понижении M воды, по-видимому, обусловлены практически отсут-

ствием в ионно-солевом комплексе нематеринских коллекторов хлоридных солей и наличия в этом комплексе определённого (но неравновесного с неопреснённой минеральной водой) количества содообразующих компонентов.

Легко увидеть, что по характеру изменения химического состава минеральной воды обнаруживается большое сходство опытной скважины 38-Э с вышеуказанными бездействующими.

Уменьшение всех показателей солевого состава минеральной воды с одновременным повышением pH и снижением концентрации CO_2 может быть следствием притока пресной воды, который, впрочем, может существовать также и в условиях свободного самоизлива. Если это так, то в результате остановки скважины должна нарушаться существующая до этого пропорция смешения двух геохимических типов вод — углекислых минеральных и неуглекислых пресных — в сторону увеличения последней составляющей. Доля её в ненарушенных условиях самоизлива должна быть значительно меньше. Следует полагать, что примешивающаяся пресная вода имеет M 0,2–0,3 г/л. В этих пределах варьирует M неуглекислых подземных вод, вскрытых некоторыми скважинами в палеоценовых и верхнемеловых отложениях. Столь маломинерализованная вода, какого бы состава она ни была, при смешении с относительно высокоминерализованной ($M > 5,8$ г/л) водой может понизить её M , при этом ионные соотношения в минеральной воде изменятся совсем незначительно. Однако наблюдающаяся в опытной и бездействующих скважинах картина противоречит этому положению.

С гидрогеодинамической же точки зрения остановка фонтанирующей скважины должна способствовать не наступлению фронта пресной воды, как это обычно принято считать, а наоборот — отступлению фронта (если такое существует) в сторону от сферы влияния скважины.

Анализ данных таблицы 2.22 показывает, что при значительном ограничении самоизлива опытной скважины 38-Э понижение M на 3,3 г/л (с 5,8 до 2,5 г/л) произошло главным образом за счёт соды; концентрация её уменьшилась на 2,4 г/л.

Из всего этого вытекает, что *ведущую роль в опреснении минеральных вод в бездействующих скважинах играет катионный обмен между натрием Боржомской минеральной воды и поглощённым кальцием породы с последующим выпадением в осадок $CaCO_3$. Генеральный же вывод по содовым водам Кавказа состоит в том, что обменная адсорбция в системе «вода — порода» является ведущим процессом формирования углекислых содовых вод Боржомского и Ессентукского типов и их последующей геохимической трансформации в условиях интенсивной разработки месторождений минеральных вод.*

Выше уже указывалось, что господствующие представления о формировании подземных содовых вод отражены в двух концепциях: 1) выветривания алюмосиликатов кристаллических и осадочных пород и 2) ионооб-

менной адсорбции в терригенных глинистых осадках. Эти, так называемые, «геологическая» и «физико-химическая» концепции долгое время противопоставлялись друг другу как альтернативные или дизъюнктивные суждения, что, в общем-то, неверно не только с терминологических, но и с генетических позиций. Ведь содовые (как, впрочем, и другие) воды образуются в различных геологических обстановках земной коры за счёт различных физико-химических процессов в гетерогенной системе «вода — порода — газ».

Противопоставление обменно-адсорбционной и гидролитической концепций мы, в частности, видим в сообщении М.Л. Рекун [2005]. В нём на основании опубликованных разными авторами работ, без учёта геолого-гидрогеологических условий формирования содовых вод, их геохимии и прочих не менее важных обстоятельств, делается заключение, что «...основной гипотезой образования содовых вод следует считать гипотезу ионно-обменных процессов» (с. 144). Очевидно, что такой упрощённый подход к проблеме генезиса содовых вод никак не способствует её решению. Делать этого нельзя ещё и потому, что различную природу могут иметь не только подземные воды разных гидрогеологических структур, но воды одной и той же структуры, будучи приуроченными к породам различного возраста, генезиса и минерального состава. Более того, известны ситуации, когда содовые воды, находясь в пределах одного гидрогеологического комплекса (но в разных его частях), формируются за счёт различных литолого-гидрогеохимических процессов (обменно-адсорбционных или гидролитических). При этом особенности формирования содовых вод, так или иначе, найдут отражение в их геохимии. В этом случае важно выявить ведущий процесс, что можно сделать только путём детального анализа вещественного состава подземных вод, вмещающих пород и их адсорбционных свойств.

Мы являемся сторонниками полигенности содовых вод, что вытекает и из результатов настоящей работы, показавших обменно-адсорбционное происхождение HCO_3 - Na и SO_4 - Na вод в верхнепермских терригенных глинистых осадках Волго-Уральской области и Кавказа (главы 2 и 3) и гидролитическую природу содовых вод в протерозойско-палеозойских кристаллических алюмосиликатных образованиях Южного Урала (глава 6).

Вместе с тем до сих пор существуют односторонние, ортодоксальные представления по поводу формирования содовых вод в седиментационных бассейнах, не учитывающие различные источники поступления натрия в карбонатные воды. Это в большей степени касается абсолютизации гидролитической концепции, в меньшей — обменно-адсорбционной в их приложении к реальным гидрогеохимическим системам. Такого подхода к проблеме содообразования в природных водах придерживается С.Л. Шварцев [1998]. На протяжении длительного времени им отстаивается, по сути дела как единственно верный, гидролитический путь образования содовых

вод в эндогенных (и метаморфических) алюмосиликатах вне зависимости от типа гидрогеологических структур, литологии, минералогии и фациальной принадлежности пород. При этом недостаточно учитываются геохимические и геодинамические обстановки существования вод содового типа, развитых в поровых коллекторах осадочного чехла платформ и трещинных средах кристаллического фундамента орогенов. Роль обменно-адсорбционных процессов в образовании содовых вод седиментационных бассейнов считается преувеличенной, а теория академика К.К. Гедройца — устаревшей и противоречащей законам термодинамики и «формирования вторичных продуктов, которые должны находиться в равновесии между собой» (с. 301). В качестве едва ли не главного объекта, где происходит реализация процессов содообразования, называются орошаемые массивы.

Какие же комментарии и аргументы приводятся С.Л. Шварцевым по поводу роли ионообменных процессов в формировании содовых вод, изложенной в нашей работе [Попов, Абдрахманов, Тугуши, 1992]. Один из них касается особенностей появления и накопления соды в гидрокарбонатных водах. Обращаясь к нашим графикам зависимостей концентраций кальция и натрия между собой и от величины M (здесь они приведены на рис. 2.20 и 2.22), делается заключение, что поведение этих ионов соответствует теоретическим положениям образования соды за счёт выветривания алюмосиликатов, а не обменной адсорбции. Эти положения состоят в том, что при гидролизе алюмосиликатов аккумуляция в водах $NaHCO_3$ наступит только после достижения предела растворимости $CaCO_3$, т. е. когда из раствора начнёт выпадать кальцит. Считается, это станет возможным при величине $pH > 7,4$, $M > 0,6–0,8$ г/л и концентрации $HCO_3^- > 300$ мг/л.

Однако из указанных графо-аналитических зависимостей видно, что накопление натрия в гидрокарбонатных водах начинается с их минимальной M (0,2 г/л), а не с M 0,6–0,8 г/л, как это утверждает С.Л. Шварцев. Более того, собственно $NaHCO_3$ воды с высоким содержанием соды (до 85%) нередко имеют и существенно меньшую M (0,3–0,5 г/л). Поэтому величина M 0,6–0,8 г/л не может быть принята в качестве нижнего предела M содовых вод Волго-Уральского бассейна ещё и потому, что их среднестатистическая M составляет всего 0,67 г/л. Если же не принимать во внимание пробы $Cl-HCO_3-Na$ и SO_4-HCO_3-Na вод с высоким содержанием сульфатов и хлоридов, то средняя M содовых вод станет ещё меньше. В этом случае очевидны несоответствия гидролитической гипотезы также и с поведением HCO_3^- и pH .

Чтобы лучше с этим разобраться, геохимические показатели содовых вод нужно было взять из прилагаемой таблицы химических анализов (здесь она в несколько расширенном виде помещена под № 2.1), а не пользоваться приближёнными данными, снятыми с логарифмических графиков, которые, как кажется С.Л. Шварцеву, «грешат неполнотой картины» (с. 303). Однако картина на них вполне адекватно отражает природную

гидрогеохимическую обстановку, так как эти графики включают все аналитические данные «содовой» базы. Ничего недостающего или, напротив, лишнего ни в гидрогеохимической базе, ни в составленных на её основе графиках нет.

При решении обсуждаемого вопроса надо также иметь в виду, что с ростом M содовых вод происходит снижение концентраций не только кальция (от 60 до 1 мг/л), но и магния (от 50 до 1 мг/л). Понятно, что в подобной ситуации между ними существует тесная положительная корреляционная связь ($r +0,71$) и отрицательная связь с натрием ($r -0,63$). Что же тогда выходит: в растворе накапливается натрий, а из него выпадает не только кальцит, но и магнезит? Ясно, что никакого осаждения кальцита и тем более магнезита по мере роста M не происходит. Последнее косвенно признаёт и сам Шварцев, когда говорит об одновременной аккумуляции в содовом растворе натрия и магния, как не достигших пределов своего насыщения.

Удаление кальция (и магния) из раствора связано отнюдь не со снижением растворимости CaCO_3 (и/или MgCO_3), а со строго эквивалентным обменом растворённых Ca^{2+} и Mg^{2+} на адсорбированный коллоидной фракцией породы Na^+ , который поступает в воду и определяет её содовый облик. Таким образом, неоднократно проиллюстрированное в нашей работе сопряжённое, но разнонаправленное поведение натрия и щёлочно-земельных элементов в карбонатных водах по мере роста их M (и глубины залегания!) контролируется не только (и не столько) растворимостью карбонатных солей, сколько обменно-адсорбционными процессами между водой и породой. Экстракция карбонатов из пород при этом является лишь одним из звеньев общей литолого-гидрогеохимической цепи, являясь источником поступления в воду Ca^{2+} и Mg^{2+} , необходимых для последующего ионообменного процесса.

Особенно убедительные данные о гидрогеохимической роли катионного обмена в формировании содовых вод получены по месторождениям углекислых минерализованных щелочных и соляно-щелочных вод Кавказа (M 5,2–7,3 г/л, pH до 8,3–8,7). Экспериментальными исследованиями поведения адсорбированных ионов и водорастворимых минералов по нарастающему соотношению «вода: порода» в углекислой среде доказан многоступенчатый характер процессов углекислотного выщелачивания CaCO_3 и обменной адсорбции между поглощёнными и гидратированными катионами. Благодаря этим взаимосвязанным и взаимообусловленным процессам в течение относительно непродолжительного времени (нескольких часов) и происходит формирование модельных содовых растворов, по величине M и составу идентичных природным углекислым водам. При этом строго соблюдается баланс ионов в гидратированном и адсорбированном состояниях. Как можно при этом привлекать гидролитические процессы, протекающие по внутридиффузионному механизму

в кристаллических решётках минералов и поэтому реализующиеся в течение весьма длительного времени, остаётся только гадать. И это также признаёт Шварцев, говоря о незавершившихся гидролитических процессах в гидрогеологически открытых кристаллических трещинных средах горных областей.

Касаясь нашего лабораторного эксперимента по взаимодействию атмосферной воды с верхнепермскими породами (здесь это табл. 2.7), подтвердившего участие ионообменных процессов в образовании содовых вод, наш оппонент приходит к парадоксальным заключениям, что: появление соды в растворе не отражает процесс содообразования (на самом деле — это начальная стадия процесса образования соды, когда происходит поглощение кальция даже из исходного растворителя); «вытяжка — это результат конгруэнтного растворения солей» (почему не совместных процессов растворения и обменной адсорбции?); «эксперимент проводился в течение всего 1 сут.» (этого более чем достаточно, учитывая очень высокую скорость реализации обменно-адсорбционных процессов, что почти 100 лет назад установил К.К. Гедройц и подтвердили наши опыты); не все воды с соотношением, как пишет С.Л. Шварцев, « $\text{HCO}_3^- > \text{Ca} + \text{Mg}$ » можно называть содовыми (в этом неравенстве «утеряна» молярная форма выражения концентраций, предшествующее ему соотношение $r\text{Cl} - r\text{Na}$ и пр.); «нельзя путать содовые воды с обычными гидрокарбонатно-натриевыми» (никакой путаницы здесь нет, ведь общеизвестно, что содовые воды могут иметь различный ионно-солевой состав, но, как пишет Е.В. Посохов [1969, с. 3], «чем резче выражено это неравенство (между HCO_3^- и $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$; пояснено нами), тем больше содержится в воде соды и тем ярче проявляются её щелочные свойства».

Задаётся также вопрос, в чём же суть ионного обмена при образовании содовых вод, если и в воде, и в поглощённом комплексе породы доминирует натрий. А суть заключается в том, что главными носителями ионообменных свойств являются глинистые минералы, обладающие огромной удельной поверхностью (600–800 м²/г и более у смектитов) и очень высокой ёмкостью обмена (до 80–150 ммоль/100 г и выше). Это обстоятельство и обуславливает их весьма значимый геохимический эффект при метаморфизации катионного состава умеренно минерализованных, в т. ч. содовых вод. По экспериментальным данным, при ёмкости ПК песчаной породы 40 ммоль/100 г и её пористости 0,25 в 1 л раствора может перейти >3000 ммоль катионов (~70 г натрия). В пресных же содовых водах концентрация натрия обычно <0,3 г/л. Поэтому резервы адсорбированного глинистыми породами натрия могут в течение длительного времени обеспечивать образование содовых вод и сохранение их скоплений. При этом сами глинистые породы, обладающие очень низкими фильтрационными свойствами и залегающие в зоне затруднённого водообмена, надолго сохраняют «морской» (натриевый) облик поглощённых оснований.

В этом содержится ответ и на вопрос о равновесно-неравновесных ионообменных системах « HCO_3 - Na вода — адсорбированные ионы — $CaCO_3$ ТФ» и « SO_4 - Na вода — адсорбированные ионы — $CaSO_4$ ТФ», обладающих подвижным равновесием между водой и породой. Ведь изначально вторгшиеся в морские породы инфильтрационные HCO_3 - Ca воды были неравновесны с унаследованным от талассогенного бассейна сингенетичным породой ПК натриевого типа. Так, в результате поступления в раствор части адсорбированного натрия образовались HCO_3 - Na воды, что вызвало появление нового, но уже равновесного состояния с по-прежнему натриевым ПК (геохимическая поляризация их наступит только после исчерпания всего резерва адсорбированного натрия). Вместе с тем, вновь образованные HCO_3 - Na воды оказываются неравновесными с первичными карбонатами кальция твёрдой фазы. И такая ситуация будет продолжаться до тех пор, пока сохранится растворяющая способность содовой воды к $CaCO_3$ и достаточное количество натрия в ПК породы. Регламентирующей при этом для кислородно-азотных HCO_3 - Na вод является величина M 1,0–1,2 г/л, а для углекислых — 6–7 г/л. Этот же ход рассуждений о равновесности-неравновесности литолого-гидрогеохимической системы вполне применим и в случае образования SO_4 - Na вод с M до 15–20 г/л за счёт сопряжённых процессов растворения гипса и обменной адсорбции.

Справедливости ради, надо указать, что в гидрогеохимии развитие теоретических положений о равновесно-неравновесных системах применительно к гипергенному выщелачиванию эндогенных алюмосиликатов было выполнено (как и сам термин был дан) именно С.Л. Шварцевым. Им была показана направленность геологической эволюции гидролитических систем на разных стадиях взаимодействия воды с горными породами. Подчёркивалось, что в геолого-историческом аспекте литолого-гидрогеохимическим системам литосферы в целом свойственна именно неравновесность.

Но даже в крупных гидрогеологически открытых и по этой причине неравновесных литолого-гидрогеохимических системах всегда существуют частичные и локальные равновесия, связанные с затруднённым водообменом и длительным нахождением воды в породе [Крайнов, Рыженко, Швец, 2004]. Именно в таких условиях формируются и сохраняются локальные скопления HCO_3 - Na и SO_4 - Na вод, связанных со слабопроницаемыми очень глинистыми осадками, сохранившими от морских седиментационных бассейнов сингенетичный облик поглощённых катионов. Нарушение природных равновесий происходит не только при замещении седиментогенных вод инфильтрогенными, но и при смешении различных геохимических типов вод в самих инфильтрационных системах, перемещении вод в иную литологическую среду, осаждении или растворении солей, изменении PT условий и пр.

В комментариях С.Л. Шварцева много общих рассуждений о том, что должно и чего не должно быть при разных сценариях образования

содовых вод. Но нет в них главного — ответа на совершенно очевидные и конкретные факты, полученные экспериментальным путём и натурными исследованиями. Они касаются: свойств изученных природных ионообменников; генетической связи HCO_3-Na (и SO_4-Na) вод с породами, обогащёнными адсорбированным натрием (почему только при наличии высоких концентраций адсорбированного натрия в ПК образуются эти воды, а в отсутствие его — просто карбонатные и сульфатные щёлочно-земельные воды?); баланса гидратированных и адсорбированных ионов в ходе содо- и глауберообразования; зависимости характера вертикальной геохимической зональности гидрокарбонатных и сульфатных вод от соотношений поглощённых оснований и их концентраций в ПК и др. Все эти основополагающие вопросы у Шварцева остались в стороне, за рамками обсуждения. Это и понятно, поскольку в контексте с HCO_3-Na и SO_4-Na водами генетическая связь в системе «водорастворимые минералы — адсорбированные ионы — литогенные растворы» настолько очевидна, что не видеть её при всём желании просто невозможно.

Конечно, с общетеоретических позиций и обменная адсорбция, и гидролиз полевых шпатов сами по себе в определённых литолого-гидро-геохимических обстановках вполне способны оказать сильное метаморфизирующее воздействие на состав подземных вод и, в частности, вызвать образование содовых вод. Однако представления о масштабах и геохимических последствиях этих процессов должны базироваться на результатах исследования вещественного состава пород, с которыми контактируют подземные воды, будь они гидрокарбонатного или иного состава. Без этого суждения о природе вещества в подземных водах, какими бы привлекательными они ни были, являются априорными и по своей сути умозрительными. Процессы содообразования (гидролитические или обменно-адсорбционные) следует относить не вообще ко всему многообразию геолого-геохимических условий подземной гидросферы, а к конкретным природным литолого-гидрогеохимическим системам, находящимся в различных гидрогеологических обстановках земной коры. Отсюда следует, что гидролитическая концепция образования содовых вод, разработкой которой занимался С.Л. Шварцев, отнюдь не «всюдна». В действительности она отображает содообразование в водах кристаллических магматических и метаморфических образований, слагающих орогенные массивы, и только в определённых литолого-гидрогеохимических ситуациях — формирование содовых вод в осадочных породах седиментационных бассейнов.

Вместе с тем, С.Л. Шварцев, несомненно, прав относительно широкого развития обменно-адсорбционных процессов при вытеснении седиментационных вод из морских отложений инфильтрогенными. Тем самым им, не желая того, была поддержана изложенная в нашей работе ионообменная концепция образования содовых (и глауберовых) подземных вод. Ведь нами не раз указывалось, что эти воды являются итогом длительной

естественно-исторической эволюции Волго-Уральского бассейна в позднем палеозое и последующих эпохах. Процесс освобождения пермских пород от талассогенного наследия в общем виде протекал в несколько последовательных стадий, накладывающихся друг на друга: 1) замещение формационных и поровых вод метеогенными; 2) выщелачивание из пород солей морского происхождения (в первую очередь $NaCl$, $MgCl_2$, $CaSO_4$); 3) обмен натрия первичного ПК «морского» типа на кальций инфильтрованных сульфатных и гидрокарбонатных вод. В результате этих процессов адсорбированный натрий в высоких концентрациях сохранился только в существенно глинистых породах, залегающих в условиях затруднённого гидрогеодинамического режима. В таких породах и заключены HCO_3 - Na и SO_4 - Na воды, занимающее специфическое положение в вертикальной гидрогеохимической зональности. Главным источником адсорбированного натрия были пермские талассогенные палеобассейны. Они существовали также в элизионные этапы неогена и даже в четвертичное время (известные хазарская, хвалынская и др. трансгрессии Каспия).

К сказанному надо добавить ещё одно обстоятельство, имеющее прямое отношение к методологии гидрогеохимических исследований. Роль обменно-адсорбционных процессов в формировании содовых вод какого бы то ни было региона следует рассматривать в общем контексте с другими геохимическими типами подземных вод. В частности, с генетически связанными с HCO_3 - Na водами SO_4 - Na водами, с учётом их положения в общей литогидрогеохимической зональности седиментационных бассейнов. Без такого комплексного подхода трудно познать особенности формирования отдельных геохимических типов вод. Именно такой подход, как указывалось, и был использован С.Р. Крайновым [Крайнов, Швец, 1992; Крайнов и др., 2004] при исследовании сорбционных и ионообменных процессов в гидрогеохимических системах земной коры.

Мы не можем согласиться и с целым рядом других воззрений С.Л. Шварцева, в т. ч. касающихся появления и накопления соды в подземных водах. Следует лишь обратить внимание на используемую им гидрогеохимическую терминологию, тем более, что этот вопрос не раз поднимался в его работах. Отметим лишь те терминологические особенности, которые имеют прямое отношение к теме нашей дискуссии. Пишется об «общей минерализации», «солёности» подземных вод, «гидрокарбонатно-натриевых» водах и пр. В этой связи стоит вспомнить замечания Е.В. Посохова [1977, с. 134] по поводу работы С.И. Смирнова [1971]: «Во-первых, существует термин «минерализация». Приставка «общая» является излишней, поскольку никакой другой минерализации нет... Во-вторых, минерализация и солёность не одно и то же. Минерализация — это сумма найденных при анализе минеральных веществ. В неё входят не только растворённые соли, но и кислоты. Встречаются природные воды, минерализацию которых создают почти целиком серная и соляная кислоты ($pH=2$). Под «солёностью»

же понимается только содержание солей в воде — термин, широко применяемый в океанологии. Для подземных же вод и рассолов этот термин не пригоден, так как среди них кислые разновидности встречаются относительно часто». Комментарии по этому поводу излишни...

В наших работах не раз подчёркивалось, что при ионообменной адсорбции образуются щелочные содовые воды, величина pH которых не превышает 8,8 (для пресных кислородно-азотных) и 9,6 (для солёных углекислых). Это вполне соответствует результатам выполненных в последнее время термодинамических исследований [Рыженко 2012], показавших, что ионный обмен не может быть определяющим фактором формирования высокощелочных вод ($pH > 10,3$, по Павлову, Шемякину [1967]).

ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОРМИРОВАНИИ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД

3.1. Сульфатные натриевые воды Волго-Уральского бассейна

3.1.1. Литолого-гидрогеохимические особенности. Основные процессы образования сульфатных натриевых вод.

Высокоминерализованные (M до 10–25 г/л) SO_4-Na (глауберовые) воды обнаружены в ряде артезианских бассейнов платформенного типа: Московском, Северо-Двинском, Волго-Уральском, Львовско-Предкарпатском, Вольно-Подольском, Терско-Каспийском и др. Известны они также в меж- и внутригорных впадинах Кавказа, Тянь-Шаня и других гидрогеологических складчатых областей. Пространственно и генетически глауберовые воды связаны преимущественно с терригенными гипсоносными формациями различного возраста (от раннепалеозойского до неогенового), слагающими верхние части разреза указанных структур. Приведём состав некоторых наиболее интересных в геохимическом отношении проб SO_4-Na вод (табл. 3.1).

В осадочном чехле Волго-Уральского бассейна SO_4-Na воды развиты наиболее широко и приурочены к сильно глинистым загипсованным терригенным верхнепермским породам, но иногда встречаются также и в нижележащих терригенно-карбонатных отложениях раннепермского (кунгурского) возраста. Они приурочены к зоне затруднённого водообмена, расположенной ниже врезов долин основных рек региона (Камы, Вятки, Ветлуги, Белой) и их притоков. На водоразделах воды вскрываются скважинами на глубине до 150–200 м, в долинах рек часто самоизливаются с глубины 20–50 м. Расчётные скорости движения составляют $n \times 10^{-3}$ км/год, а сроки полного водообмена $> n \times 10^3$ лет.

Таблица 3.1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД

Местонахождение	Водовмещающ. породы, их воз- раст, глубина, м	Формула состава	Источник сведений
Ангаро-Ленский АБ, устье р. Тазы, скв. 16-Б	Алевролиты, аргиллиты, гип- сы (О), 23–26	$N_2 M_{2,2} \frac{SO^4_{80} Cl_{12} HCO^3_{38}}{Na_{50} Ca_{34} Mg_{16}}$	[Шеньк- ман, 1970]
То же, с. Туба, берег р. Ильма, скв. 129	То же, 172	$N_2 M_{5,4} \frac{SO^4_{84} Cl_{14} HCO^3_{20}}{Na_{67} Ca_{22} Mg_{11}}$	То же
То же, д. Воробь- ёво, берег р. Ан- гары, скв. 129	То же	$N_2 M_{8,5} \frac{SO^4_{74} Cl_{24} HCO^3_{20}}{Na_{71} Ca_{19} Mg_{10}}$	То же
Московский АБ, скв. 37	Песчаники, ар- гиллиты (P_1a), 110–115	$N_2 M_{24} \frac{SO^4_{94}}{Na_{92} Ca_6}$	[Николаев, 1975]
Предкарапатский АБ, Черновцы, скв. 58	Песчаники (K_2), 149	$N_2 M_{5,6} \frac{SO^4_{76} Cl_{14} HCO^3_{10}}{Na_{84} Mg_{11} Ca_5}$	[Кадастр..., 1987]
Молдавский АБ, Варнецкое м-ние, скв. 3-М	Пески (P), 193	$N_2 M_{5,4} \frac{SO^4_{61} Cl_{21} HCO^3_{12}}{Na_{83} Ca_9 Mg_8}$	То же
Терско-Каспий- ский АБ, Бата- линское м-ние, источник	Глины, пески, (P)	$N_2 M_{17,1} \frac{SO^4_{87} Cl_8 HCO^3_5}{Na_{50} Ca_{42} Mg_8}$	[Иванов, Невраев, 1964]
Район КМВ, Подкумский участок	Карбонатно- терригенные породы (J_3t-Pz), 112,4–280,1	$CO_2_{2,5} M_{6,6} \frac{SO^4_{51} HCO^3_{40} Cl_9}{Na_{93} Ca_4 Mg_3}$	[Гидрогео- логия СССР, 1968]
Терско-Каспий- ский АБ, Чечено- Ингушетия, с. Ср. Анчалуки	Песчаники (N^2_1)	$N_2 M_{9,6} \frac{SO^4_{73} Cl_{16} HCO^3_{11}}{Na_{76} Mg_{18} Ca_6}$	То же
Терско-Каспий- ский АБ, Даге- стан, с. Стар. Чиркей	Мергели (P_2)	$N_2 M_{7,9} \frac{SO^4_{87} Cl_8 HCO^3_5}{Na_{61} Ca_{29} Mg_{10}}$	То же
Зап. Грузия, Тер- жольский район, с. Рупоти	Песчаники, глины (N_1), 145–155	$N_2 M_{17,9} \frac{SO^4_{68} Cl_{20} HCO^3_{12}}{Na_{84}}$	[Гидрогео- логия СССР, 1970]

В вертикальном гидрогеохимическом разрезе SO_4 - Na воды залегают под SO_4 - Ca (M 1–3 г/л) или HCO_3 - Na (M 0,5–1,5 г/л) водами. Ниже обычно находятся SO_4 - Cl - Ca - Na или Cl - Na солёные воды и слабые рассолы (рис. 3.1).

SO_4 - Na воды вскрыты скважинами во многих пунктах Волго-Уральского бассейна, что позволяет выделить соответствующую гидрогеохимическую зону мощностью до 100, иногда 200 м.

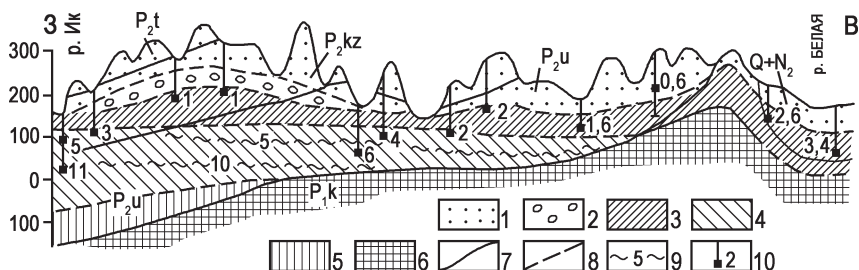


Рис. 3.1. Гидрогеологический разрез восточной части Волго-Уральского артезианского бассейна

1–5 — гидрогеохимические зоны: 1 — HCO_3 - Ca (M 0,3–0,8 г/л), 2 — HCO_3 - Na (M 0,5–1,5 г/л), 3 — SO_4 - Ca (M 1,0–3,0 г/л), 4 — SO_4 - Na (M 1,5–20 г/л), 5 — SO_4 - Cl - Ca - Na (M 15–40 г/л); 6 — водоупорные кунгурские отложения; 7–8 границы: 7 — водоносных комплексов, 8 — гидрогеохимических зон; 9 — изолинии M SO_4 - Na вод, г/л; 10 — M воды в интервале опробования, г/л

M SO_4 - Na (Ca - Na) вод колеблется от 1,5–2,5 до 15,5–20,9 г/л, возрастающая с глубиной. При M до 6,0–6,5 г/л в катионном составе преобладают натрий (41,5–89,0%) и кальций (до 56,4%), иногда существенное значение имеет магний (до 38,9%), а в анионном — сульфат-ион (68–94%, или 1,4–4,1 г/л) (табл. 3.2, №№ 1–19). Содержание Na_2SO_4 изменяется в пределах 0,6–3,2 г/л (23,7–77,4%). В более минерализованных водах среди катионов доминирует натрий (66,9–87,2%, или 1,4–5,1 г/л). Концентрация сульфатного иона 3,7–12,7 г/л (81–98%), что в абсолютном выражении в 3–8 раз больше, чем в типичных гипсовых (SO_4 - Ca) водах (№№ 20–29). Количество Na_2SO_4 достигает 10,3 г/л.

Хлоридный ион в SO_4 - Na водах не обнаруживает какой-либо зависимости от величины M , изменяется довольно беспорядочно от 0,7 до 19,1% (0,02–1,6 г/л), что вызвано неравномерной засоленностью пермских пород. Концентрация бикарбонатного иона в щелочных водах варьирует в пределах 0,06–0,8 г/л, обнаруживая тенденцию к снижению по мере роста M . Отличительная особенность SO_4 - Na вод — очень высокая концентрация фтора (до 10,4 мг/л). Содержание брома в них 0,1–1,2 мг/л, йода 0,01–0,04 мг/л.

Кислородно-азотный и азотный состав SO_4 - Na вод формируется за счёт поступления газов воздуха, и только в очень редких случаях при глубоком погружении подошвы зоны (до 200–400 м) и большой её мощности в газовой фазе появляется H_2S , генетически связанный с биохимическими процессами в сульфатизированных и местами битуминозных пермских породах.

Таблица 3.2

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД УРАЛО-ПОВОЛЖЬЯ

№№ проб	Место отбора проб, глубина, м	Водонасыщающая порода, возраст	M, г/л	Ингредиенты, мг/л, %-моль						Na_2SO_4 , г/л, %-моль	Индекс состава воды
				$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Козьмодемьянск, Марий Эл, 95	Песчаники, аргиллиты, P_2t	2,5	125,1 5,7	1436 82,7	148,6 11,6	39,1 5,7	22,0 5,3	702,6 89,0	1,5 77,4	S^{Na}
2	Белебей, Башкортостан, 120–160	Песчаники, глины, P_2kz_2	2,9	115,9 4,3	1984 93,8	29,8 1,9	130,4 21,6	198,1 38,9	419,8 41,5	1,0 39,6	S^{MgNa}
3	Цыган-Касы, Чувашия, 90,2	Песчаники, аргиллиты, известняки, P_2t	3,1	172,7 6,4	1833 85,9	121,3 7,7	59,3 6,7	33,6 6,2	889,5 87,1	2,1 79,4	S^{Na}
4	Новоамирово, Башкортостан, 20–48	Песчаники, P_2u	3,0	6,6 0,2	1853 88,7	168,5 11,1	98,9 11,3	36,7 6,9	816,1 81,8	1,8 70,7	S^{Na}
5	Комсомольский, Самарская обл. 127–130	Глины, мергели, доломиты, P_2kz	3,0	384,4 14,3	1441 68,0	276,6 17,7	505,0 56,4	12,16 2,2	425,3 41,4	0,6 23,7	S^{NaCa}
6	Больше-Польский, Нижегородская обл., 112,5	Песчаники, алевролиты, P_2t	3,1	122,0 4,3	1712 77,4	298,2 18,3	62,1 6,8	53,3 9,5	884,9 83,7	1,7 65,4	S^{Na}
7	Чулаево, Башкортостан, 15,6–29,7	Известняки, песчаники, P_2u	3,5	213,6 7,0	2181 90,3	49,7 2,7	304,6 30,2	100,9 16,5	616,1 53,3	1,5 50,6	S^{CaNa}
8	Таймеево, Башкортостан, 19–84	Песчаники, известняки, P_2u	3,7	293,7 9,5	2160 83,1	150 2,4	505 49,4	29,2 4,7	606,5 45,9	1,5 43,5	S^{NaCa}

Таблица 3.2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	Ананино, Пермский кр., 60	Песчаники, аргиллиты, P_1k	3,6	270 8,7	1810 74,1	310 17,2	530 48,5	3,0 0,5	640 51,0	1,1 33,8	S^{CaNa}
10	Нуреево, Башкортостан, 13,6–54,3	Алевролиты, известняки, песчаники, P_2u	3,8	216,6 6,5	2394 91,8	32,0 1,7	166,3 15,3	42,6 6,4	977,3 78,3	2,4 76,6	S^{Na}
11	Новоильш, Башкортостан, 26–93	Известняки, песчаники, P_2u	4,0	180 5,0	2474 86,3	184,4 8,7	400,8 33,5	154,4 21,3	620,5 45,2	1,3 36,5	S^{MgCaNa}
12	Камские поляны, Татарстан, 140	Известняки, гипсы, P_1k	4,6	471,7 11,2	2318 69,7	469,8 19,1	451,7 32,6	168,5 20,0	755,2 47,4	1,2 28,3	S^{MgCaNa}
13	Старо-Артаул, Башкортостан, 71–75,9	Аргиллиты, алевролиты, песчаники, P_2u	4,6	176,9 4,3	2891 89,8	141,1 5,9	406,8 30,2	103,4 12,6	886,0 57,2	2,0 51,3	S^{CaNa}
14	Старосанны, Башкортостан, 52–73	Песчаники, P_2u	4,8	220,3 5,0	3197 93,0	50,0 2,0	344,7 24,1	277,1 31,8	726,3 44,1	1,8 42,1	S^{CaMgNa}
15	Нуреево, Башкортостан, 54,3–95,0	Песчаники, аргиллиты, алевролиты, P_2u	5,4	158,7 3,4	3479 94,4	58,6 2,2	351,7 22,9	43,2 4,6	1278 72,5	3,2 70,3	S^{CaNa}
16	Верхние Лемезы, Башкортостан, 9–78	Песчаники, известняки, P_1k	5,9	318,5 6,6	3517 92,7	19,9 0,7	432,9 27,4	29,2 3,0	1264 69,6	3,2 68,9	S^{CaNa}
17	Зубово, Нижегородская обл., 30,6	Глины, мергели, песчаники, P_2t	6,1	79,3 1,4	3696 85,1	432,6 13,5	478,9 26,4	164,2 14,9	1221 58,7	2,4 45,2	S^{CaNa}
18	Тюркеево, Башкортостан, 8,9–74,5	Песчаники, P_2u	6,1	122,0 2,2	3507 80,5	556,7 17,3	368,7 20,3	158,1 14,3	1364 65,4	2,5 48,1	S^{CaNa}
19	Сидельниковский створ, чувашия, 200	Известняки, гипсы, P_1k	6,2	57,9 1,1	4102 94,1	157,1 4,8	378,9 20,8	156,3 14,2	1357 65,0	3,2 60,2	S^{CaNa}
20	Большая Цильна, Татарстан, 172	Глины с прослоями известняков, P_2t	6,4	793,3 14,2	3673 83,6	70,6 2,2	242,9 13,3	220,1 19,8	1408 66,9	3,5 64,7	S^{Na}

Таблица 3.2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21	Тайняшево, Башкортостан, 31–71	Песчаники, P_2u	7,1	85,4 1,4	4097 81,9	617,0 16,7	344,7 16,5	74,2 5,9	1858 77,6	3,7 60,9	S^{Na}
22	Бикметово, Башкортостан, 70–100	Песчаники, известняки, P_2u	8,7	122,0 1,6	5754 95,7	120,6 2,7	320,6 12,7	141,1 9,3	2244 78,0	5,5 75,3	S^{Na}
23	Крутик, Кировская обл., 110	Алевролиты, песчаники, аргиллиты, P_3t	9,7	115,9 1,3	5882 85,8	645,4 12,8	356,7 12,5	216,6 12,5	2458 75,0	5,2 62,2	S^{Na}
24	Мало-Бавлинский водозабор, Татарстан, 15,1–15,5	Песчаники, алевролиты, глины, P_3kz+t	10,5	94,6 1,0	7034 97,5	78,0 1,5	338,7 11,3	122,8 0,7	2833 82,0	7,1 80,5	S^{Na}
25	Чулаево, Башкортостан, 89,1–135	Песчаники, известняки, P_2u	10,9	88,5 0,9	7126 94,3	269,5 4,8	356,7 11,3	134,4 7,0	2956 81,6	7,17 76,8	S^{Na}
26	Каратамак, Башкортостан, 80–101	Песчаники, алевролиты, аргиллиты, P_3u	13,7	85,4 0,7	8149 84,6	1050 14,7	360,7 9,0	98,5 4,1	3988 86,9	8,4 72,2	S^{Na}
27	Тайняшево, Башкортостан, 80–92	Песчаники, P_2u	15,5	67,1 0,4	9241 84,0	1270 15,6	134,3 2,9	339,3 12,2	4476 84,9	9,3 69,3	S^{Na}
28	Юлдуз, Татарстан, 173,8–200	Доломиты, известняки, P_1k	17,3	170,9 1,1	9853 80,8	1632 18,1	400,6 7,9	152,9 4,9	5090 87,2	10,3 69,1	S^{Na}
29	Солигалич, Костромская обл., 64–68	Мергели, P_2kz	20,9	74,4 0,4	12670 84,8	1623 14,8	1165 18,7	483,9 12,8	4896 68,5	9,8 53,7	S^{Na}

Воды холодные (T 5–8 °С), реакция среды щелочная (pH до 8,8), окислительно-восстановительный потенциал Eh обычно имеет положительные значения (до +250 мВ), но при наличии H_2S сдвигается в область отрицательных значений.

Основные статистические показатели SO_4 - Na вод приведены в таблице 3.3. Средняя величина M равна 6,9 г/л, большая часть её представлена Na^+ (1,7 г/л) и SO_4^{2-} (4,2 г/л). Вклад остальных ионов невелик (0,12–0,38 г/л).

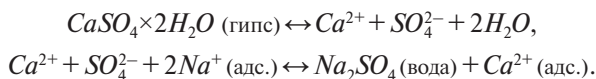
Таблица 3.3

**СТАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД ($N=29$)**

Наименование характеристик	Н, м	М, мг/л	Na_2SO_4	Ингредиенты, мг/л					
				HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
$X_{ср}$	85,1	6908,9	3651,7	186,3	4188,4	380,4	346,1	120,0	1677,8
S^2	2377	22568643	8401158	24309	8302542	209598	44929	11540	1905350
S	48,8	4750,6	2898,5	155,9	2881,4	457,8	211,9	107,4	1380,3
Sr , %	57,26	68,76	79,37	83,68	68,79	120,36	61,24	82,64	82,27
A	0,79	1,57	1,18	2,44	1,44	1,81	1,82	1,48	1,42
E	0,04	1,90	0,15	7,64	1,53	2,49	7,26	3,08	0,94
Z_A	0,61	0,12	0,12	1,05	0,14	0,45	0,67	0,77	0,21
Z_E	0,02	0,07	0,01	1,65	0,08	0,31	1,34	0,80	0,07

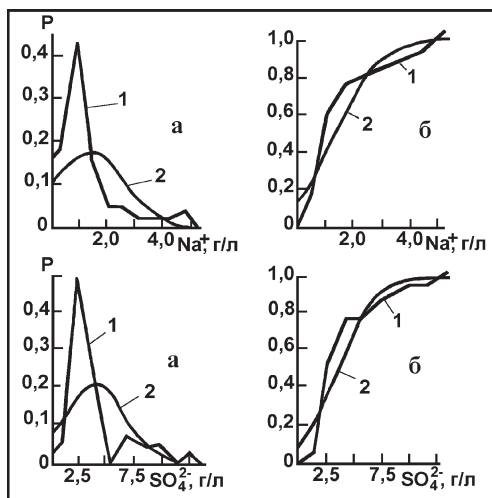
M воды, ионы Na^+ и SO_4^{2-} обладают наибольшей изменчивостью абсолютных величин относительно средних значений (S^2 и S максимальны). В то же время относительное стандартное отклонение (вариация Sr) для всех параметров варьирует в достаточно узких пределах (61–83%), исключая хлор (120%).

Как показали экспериментальные исследования и физико-химическое моделирование [Попов, 1985_{1,2}, 1990₁, 2004 и др.], два главных процесса ответственны за формирование SO_4 - Na вод: селективная экстракция гипса из терригенных верхнепермских пород и обменно-адсорбционные взаимодействия между гидратированным кальцием и адсорбированным на глинистых минералах натрием:



Таким образом, геохимическая специфика SO_4 - Na вод заключается в том, что в образовании их ионно-солевого состава участвует ограниченное число сильнодействующих процессов. Это и определяет поведение компонентов химического состава вод. Распределение всех компонентов вод, судя по величинам Z_A и Z_E , резко отличается от нормального закона (рис. 3.2). Вершины кривых распределения ионов на графиках полигонов частот смещены влево от среднего значения. Во всех случаях величины асимметрии A и эксцесса E больше нуля, что служит показателем крутовершинного характера аппроксимирующей кривой.

Рис. 3.2. Полигоны частот (а) и кумуляты (б) ионов Na^+ и SO_4^{2-} в сульфатных натриевых водах



С позиции приведённых реакций понятна причина очень тесных, близких к функциональным связей $Na^+ - SO_4^{2-}$, $Na^+ - M$, $SO_4^{2-} - M$, $Na_2SO_4 - M$, $Na_2SO_4 - Na^+$, $Na_2SO_4 - SO_4^{2-}$ ($r + 0,97 \dots + 0,99$; табл. 3.4, рис. 3.3–3.8). Кривые распределения ионов Na^+ и SO_4^{2-} в водах практически идентичны (см. рис. 3.2).

Таблица 3.4

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ МАТРИЦА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД ($N=29$)

Параметры	M , мг/л	$NaHCO_3$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
M , мг/л	1	0,97	-0,26	0,99	0,86	0,49	0,67	0,98
$NaHCO_3$		1	-0,30	0,97	0,77	0,30	0,54	0,99
HCO_3^-			1	-0,30	-0,25	0,05	-0,07	-0,30
SO_4^{2-}				1	0,81	0,48	0,68	0,98
Cl^-					1	0,45	0,56	0,85
Ca^{2+}						1	0,45	0,34
Mg^{2+}							1	0,57
$Na^+ + K^+$								1

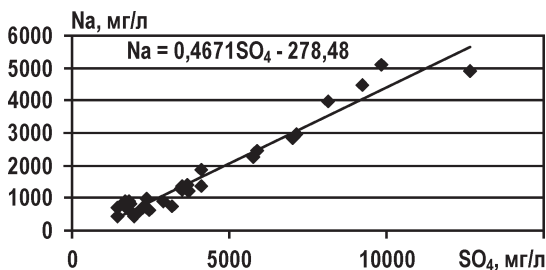


Рис. 3.3. Связь между Na^+ и SO_4^{2-} в сульфатных натриевых водах

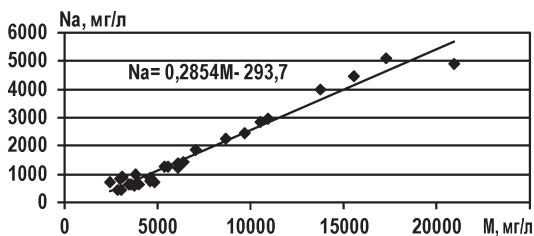


Рис. 3.4. Связь между Na^+ и M сульфатных натриевых вод

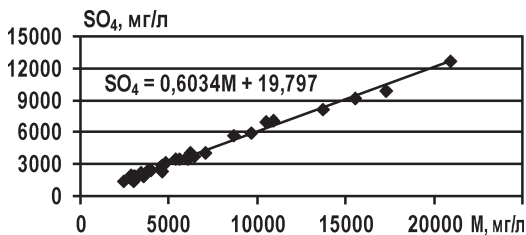


Рис. 3.5. Связь между SO_4^{2-} и M сульфатных натриевых вод

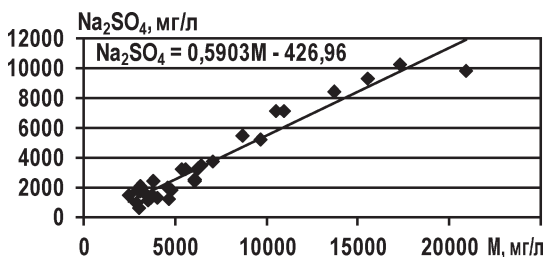


Рис. 3.6. Зависимость M сульфатных натриевых вод от концентрации Na_2SO_4

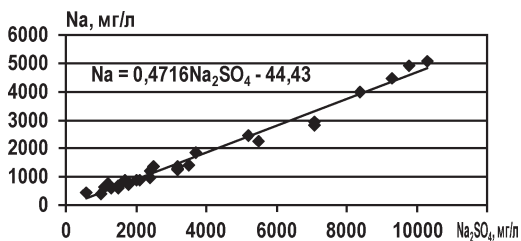
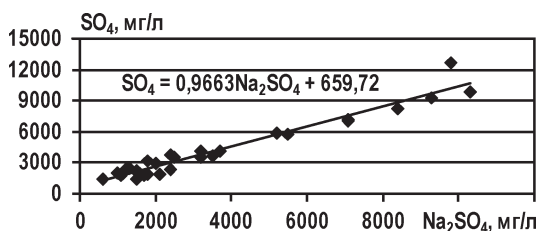


Рис. 3.7. Связь между Na_2SO_4 и Na^+ в сульфатных натриевых водах

Рис. 3.8. Связь между Na_2SO_4 и SO_4^{2-} в сульфатных натриевых водах



Понятно, что наличие в подземных водах ионов Na^+ и SO_4^{2-} и тесная связь между ними никакого отношения к выщелачиванию соли Na_2SO_4 не имеет. Эта связь носит опосредствованный характер и контролируется кинетикой обменно-адсорбционного процесса между твёрдой и жидкой фазами глинистых пермских осадков. В ходе этого процесса, который, как известно, протекает в соответствии с законом действующих масс, натрий заимствует у кальция ранее принадлежащую ему связь с сульфатным ионом.

В корреляционной матрице, также обращает на себя внимание сильная связь ($r +0,81...+0,85$) $Na^+ - Cl^-$ и $Cl^- - SO_4^{2-}$ (рис. 3.9, 3.10), объясняющаяся реализующимися в близких временных рамках процессами растворения и экстракции гипса и галита, содержащихся в верхнепермских лагунно-морских фациях.

Прямо пропорциональные, средние по силе связи ($r +0,45...+0,77$) характерны для пар $Ca^{2+} - M$, $Mg^{2+} - M$, $Cl^- - M$, $Mg^{2+} - SO_4^{2-}$, $Na^+ - Mg^{2+}$, $Cl^- - Mg^{2+}$ и др. (рис. 3.11–3.18). Они также вполне объяснимы характером гидрогеохимических процессов в сульфатизированных полиминеральных терригенных пермских породах. В частности, с наличием в слабопромытых от легкорастворимых солей породах не только $CaSO_4$, но и $MgSO_4$, а также $NaCl$ — наследия пермских седиментационных бассейнов — связаны прямо пропорциональными положительными зависимостями $Na^+ - Mg^{2+}$, $Ca^{2+} - Mg^{2+}$, $Mg^{2+} - SO_4^{2-}$.

Рис. 3.9. Связь между Na^+ и Cl^- в сульфатных натриевых водах

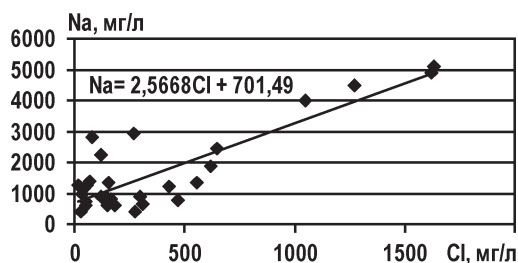
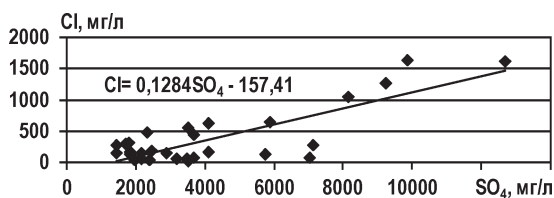


Рис. 3.10. Связь между Cl^- и SO_4^{2-} в сульфатных натриевых водах



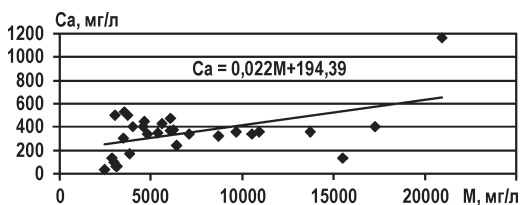


Рис. 3.11. Связь между Ca^{2+} и M сульфатных натриевых вод

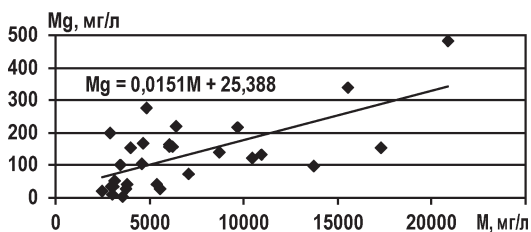


Рис. 3.12. Связь между Mg^{2+} и M сульфатных натриевых вод

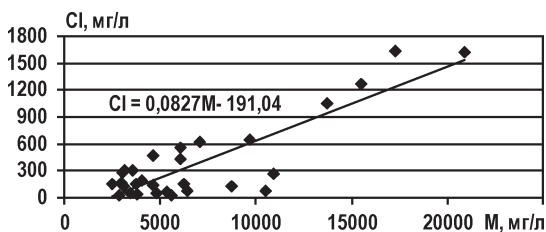


Рис. 3.13. Связь между Cl^- и M сульфатных натриевых вод

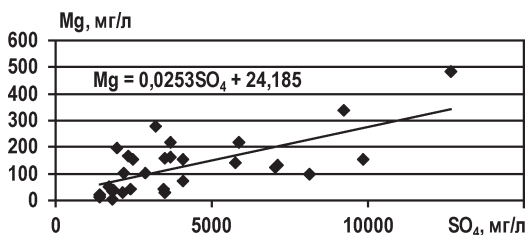


Рис. 3.14. Связь между Mg^{2+} и SO_4^{2-} в сульфатных натриевых водах

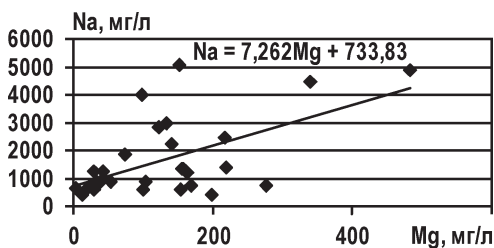


Рис. 3.15. Связь между Na^+ и Mg^{2+} в сульфатных натриевых водах

Рис. 3.16. Связь между Cl^- и Mg^{2+} в сульфатных натриевых водах

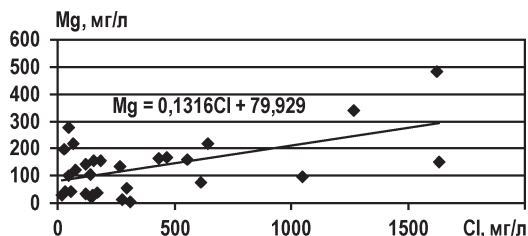


Рис. 3.17. Связь между Mg^{2+} и Na_2SO_4 в сульфатных натриевых водах

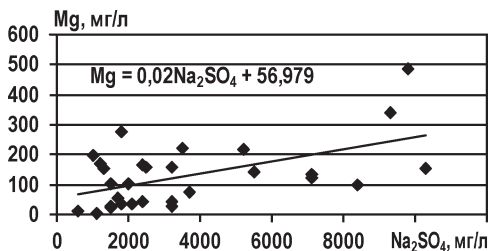
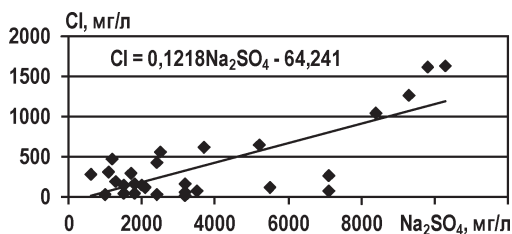


Рис. 3.18. Связь между Cl^- и Na_2SO_4 в сульфатных натриевых водах



Е.В. Посоховым [1972] рассматриваются следующие процессы, ведущие к появлению и накоплению Na_2SO_4 в подземных водах:

- 1) выщелачивание минералов Na_2SO_4 , захороненных в породах в эпохи континентального галогенеза;
- 2) метаморфизация содовых вод при воздействии их на гипс по реакции: $Na_2CO_3(\text{вода}) + CaSO_4 \times 2H_2O(\text{гипс}) \rightarrow CaCO_3(\text{кальцит}) + Na_2SO_4(\text{вода}) + 2H_2O$;
- 3) смешение HCO_3-Na и SO_4-Ca (или $Ca-Mg$) вод по аналогичной реакции;
- 4) катионный обмен между натрием ПК глинистых пород и кальцием сульфатных вод, фильтрующихся через эти породы.

Скопления сульфатных натриевых минералов (мирабилит, тенардит, астраханит, глауберит и др.) в земной коре встречаются исключительно редко (Чульдырское соляное месторождение в Казахстане, Узунсу в Туркмении, Шабыркольское, Желдысу, Кочкорское в Киргизии и др.) [Иванов, 1973]. Все они связаны с внутриконтинентальными бассейнами неогенового возраста. При выщелачивании мирабилита ($Na_2SO_4 \times 10H_2O$) и глауберита ($CaSO_4 \times Na_2SO_4$) на Тянь-Шане, как показано А.И. Дзенс-Литовским

[1962], А.И. Муном и А.Б. Бектуровым [1956], образуются водные растворы SO_4 - Na состава с M до 100 г/л. Ещё более концентрированные (M 120–181 г/л) SO_4 - Na и Cl - SO_4 - Na (Mg - Na) рассолы характерны для озёрно-континентальных засоленных эпсомит-шенитовых и гипс-ангидритовых миоценовых осадков Предкарпатья (участок Баня).

Важно отметить, что Na_2SO_4 -ассоциации в твёрдой фазе пермских отложений Волго-Уральского бассейна не установлены. Но даже если *a priori* и предположить их осаждение в позднепермских водоёмах, вряд ли можно допустить сохранение этих высокорастворимых (~170 г/л) соединений в породах, промываемых инфильтрационными водами. При этом надо иметь в виду, что время полного водообмена в верхнепермских отложениях зоны замедленного водообмена составляет тысячи лет. Поэтому за континентальный этап развития водовмещающие пермские породы претерпели неоднократный промыв пресными инфильтрационными водами. В подобных условиях процессы выщелачивания Na_2SO_4 в формировании SO_4 - Na вод исследуемого региона крайне маловероятны. С позиции этой гипотезы трудно дать удовлетворительное объяснение относительно низкой, несмотря на высокую растворимость соответствующих солей, M SO_4 - Na вод и их широкой распространённости в Урало-Поволжье.

При воздействии содовых вод на гипс или смешении их с SO_4 - Ca (Ca - Mg) водами существенного накопления Na_2SO_4 не происходит. Так как M первых <1–1,5 г/л, а вторых — <3–4 г/л, то очевидно, что при их смешении невозможно получить SO_4 - Na воду с M >2–3 г/л.

Вряд ли стоит ещё раз останавливаться на гидрогеохимической роли гидролитических процессов в верхнепермских полевошпатовых породах, рассмотренных применительно к маломинерализованным содовым водам (см. гл. 2). Совершенно очевидно, что в результате гидролиза алюмосиликатов этих пород доля натрия в составе SO_4 - Na вод со значительно более высокой M будет ещё более скромной, чем в пресных гидрокарбонатных. Среди катионов этих вод будут решительно превалировать щелочно-земельные компоненты.

Метаморфизация SO_4 - Ca вод за счёт обменно-адсорбционных процессов в геохимическом отношении никаких сомнений не вызывает: она получила обоснование как теоретически, так и экспериментально, и речь может идти лишь о кинетике и масштабах проявления этих процессов в гидростратисфере. В результате при завершённом катионном обмене между твёрдой и жидкой фазами могут образоваться почти «чистые» SO_4 - Na воды. Вместе с тем, поскольку обменно-адсорбционные процессы протекают в строгом соответствии с законом действующих масс (т. е. в эквивалентных количествах), принято считать, что M образующихся SO_4 - Na вод не должна превышать M исходных SO_4 - Ca вод, а именно 2–3 г/л.

Так, С.А. Дуров [1961], отрицая возможность образования более минерализованных SO_4 - Na вод в гипсоносных породах, писал: «...гипс

может растворяться в воде, это бесспорно, но остаётся неизвестным, как может в подземных условиях увеличиваться концентрация SO_4 в 5–7 раз, превышая ту, которая отвечает растворимости гипса». И далее «...бездоказательная ссылка на катионный обмен совершенно ненаучна». Е.В. Посохов [1975] также считал, что «...при таком способе исключается образование SO_4 -Na вод с $M > 3$ г/л».

Эти и подобные им представления (М.А. Альтовский, А.А. Карцев и др.), по нашему мнению, справедливы только для статических условий, при которых процессы растворения гипса и катионного обмена реализуются в одном объёме воды. Но их никак нельзя переносить на природные гидрогеологические структуры, где SO_4 -Ca воды с $M < 3$ г/л в терригенных породах с ПК «морского» (натриевого) типа метаморфизуются в SO_4 -Na воды с той же M , которые в свою очередь путём фильтрации вновь поступают в загипсованные породы, не исчерпавшие своего резерва сульфата кальция и адсорбированного натрия. Вопрос заключается в том, сохраняется ли растворяющая способность SO_4 -Na воды к гипсу, тормозятся ли при этом, и если да, то до какой степени, процессы катионного обмена между водой и породой.

Натурными и экспериментальными исследованиями установлено, что отличительной геохимической особенностью зоны SO_4 -Na вод служит ассоциация гипса среди водорастворимых солей верхнепермских отложений и натрия в их ПК. В этой зоне, как и вышележащей HCO_3 -Na, наиболее высокими ионообменными свойствами обладают тонкодисперсные породы — глины и аргиллиты (до 50–55 ммоль/100 г); ёмкость ПК песчаников и алевролитов обычно ниже — 30–40 ммоль/100 г (табл. 3.5). Однако и тем, и другим, независимо от их ёмкостных показателей, свойственно наличие больших количеств обменного натрия (0,2–0,6 г/100 г), изначально поступившего в породы из талассогенных пермских бассейнов седиментации. Поэтому отношение $rCa/(rNa+rK)$ для ПК этих пород низкое (0,8–1,3, иногда до 1,8–2,1). Причём концентрация натрия в ПК всегда увеличивается с глубиной (см. рис. 2.28) по мере снижения подвижности вод.

Сравнение катионного состава подземных вод и ПК терригенных пород, отобранных из тех же интервалов разреза, показало, что SO_4 -Na воды образуются и находятся только в сульфатизированных породах с высоким содержанием адсорбированного натрия. При отсутствии обменных ионов натрия в ПК гипсоносных терригенных пород образования SO_4 -Na вод не происходит. Не характерны SO_4 -Na воды и для загипсованных карбонатных осадков, которые обладают карстово-трещинным типом водопроницаемости, вследствие чего практически лишены ионообменного комплекса. Иногда наблюдающиеся в них SO_4 -Na воды объясняются поступлением этих вод из смежных терригенных толщ.

Таким образом, в обстановке инфильтрационного гидрогеодинамического режима под влиянием процессов растворения, выщелачивания

и катионного обмена формируется своеобразная гидрогеохимическая зональность, заключающаяся в последовательной смене с глубиной пресных HCO_3 -Ca вод HCO_3 -Na водами, а последних солоноватыми HCO_3 - SO_4 -Na и солёными SO_4 -Na водами. Иллюстрацией служит гидрогеохимический разрез скважины в районе с. Карабаш (Башкортостан) (см. рис. 2.31).

Таблица 3.5

**СОСТАВ ПОГЛОЩЁННОГО КОМПЛЕКСА ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД
В ЗОНЕ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД**

№№ проб	Глубина отбора пробы, м	Порода, возраст	Поглощённые катионы, мг/100г, ммоль/100г, %-моль				Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa}{rNa+rK}$	Индекс состава подземных вод
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺			
1	108	Аргиллит, P_2kz	287,8 14,36 36,1	104,2 8,32 21,0	375,0 16,31 41,1	28,6 0,73 1,8	39,7	0,8	CS^{Na}
2	146	Аргиллит, P_2kz	379,4 18,93 38,9	127,3 10,5 21,5	425,3 18,5 38,1	29,1 0,8 1,5	48,7	1,0	CS^{Na}
3	68	Аргиллит гипсо- носный, P_2kz	284,2 14,18 52,0	25,2 2,07 7,6	237,5 10,33 38,0	25,1 0,64 2,4	27,2	1,3	S^{CaNa}
4	79	Песчаник гипсо- носный, P_2u	360,5 17,99 57,2	43,6 3,59 11,4	219,6 9,55 30,3	14,2 0,36 1,1	31,5	1,8	S^{CaNa}
5	32	Песчаник гипсо- носный, P_2kz	263,1 13,13 46,0	62,4 5,13 18,0	227,8 9,91 34,7	14,2 0,36 1,3	28,5	1,3	S^{Na}
6	44	Алеврит гипсо- носный, P_2kz	309,0 15,42 38,3	76,1 6,25 15,5	413,8 18,0 44,8	21,7 0,56 1,4	40,2	0,8	S^{Na}
7	60	Аргиллит гипсо- носный, P_2u	454,9 22,7 56,1	85,1 7,0 17,3	233,3 10,15 25,1	24,5 0,63 1,5	40,5	2,1	S^{Na}
8	107	Глина гипсо- носная, P_2u	470,7 23,49 47,8	18,0 1,48 3,0	546,0 23,75 48,4	15,6 0,40 0,8	49,1	1,0	S^{Na}
9	36	Аргиллит гипсо- носный, P_2kz	284,4 14,19 40,3	69,5 5,71 16,2	339,4 14,76 41,9	21,6 0,55 1,6	35,2	0,9	S^{Na}

Полное соответствие катионного состава подземных вод и ПК верхне-пермских пород ещё до проведения специального моделирования в системе «вода – порода» указывало на то, что образование минерализованных SO_4 - Na вод происходит под воздействием обменно-адсорбционных процессов.

3.1.2. Кинетика и гидрогеохимические последствия ионообменной адсорбции в терригенных сульфатизированных породах

Для выяснения кинетики процессов, ведущих к накоплению Na_2SO_4 в подземных водах, проведена серия экспериментов по взаимодействию воды с верхнепермскими породами. Опыты проводились на трёх пробах терригенных пород уфимского и казанского возраста (два песчаника и один алевролит), отобранных из скважин в интервалах залегания SO_4 - Na вод. Концентрация натрия в ПК пород составляет 11,65–13,0 ммоль/100 г (268–299 мг/100 г), величина отношения $rCa/(rNa+rK)=0,63–0,90$, что указывает на «морской» облик поглощённых оснований. Среди водорастворимых солей присутствуют $CaCO_3$ и $CaSO_4$ в количестве соответственно 28,6–32,3 и 1,9–3,1% (табл. 3.6).

Таблица 3.6

СОСТАВ ПОГЛОЩЁННОГО КОМПЛЕКСА
И РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ОПЫТНЫХ ПРОБ

№№ проб	Порода, возраст	Глубина отбора проб, м	Поглощённые катионы, мг/100 г, ммоль/100 г, %-моль				Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa}{rNa+rK}$	Водорастворимые соли	
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{2+}	K^{+}			$CaSO_4$	$CaCO_3$
1	Алевролит, P_{2kz+u}	26–135	244,5	66,88	289,9	21,5	31,25	0,90	2,5	32,3
			12,2	5,5	13,0	0,55				
			39,2	17,6	41,5	1,7				
2	Песчаник глинистый, P_{2u}	32–79	138,2	—	271,3	19,55	19,2	0,56	3,1	28,6
			6,9	—	11,8	0,5				
			36,1	—	61,4	2,5				
3	Песчаник глинистый, P_{2kz+u}	45–175	152,3	30,4	267,8	17,99	22,2	0,63	1,9	30,5
			7,6	2,5	11,65	0,46				
			34,2	11,3	52,5	2,0				

Суть опытов заключалась в изготовлении многоразовых водных вытяжек из проб указанных пород. При этом в первых вытяжках с использо-

ванием дистиллированной воды отношение массы породы к массе воды составляло 1:2: в опыте с пробой 1 — 1400:2800, с пробой 2 — 800:1600 и с пробой 3 — 900:1800.

После непрерывного механического перемешивания в течение 5 часов твёрдая и жидкая фазы суспензии отделялись путём центрифугирования. Затем по ранее описанной методике (см. гл. 2) производился анализ ПК осадка, одновременно часть раствора шла на исследование его ионного состава.

Оставшийся после вытяжки 1 и её анализа раствор использовался для приготовления вытяжек 2 из свежих порций тех же пород с тем же отношением между породой и водой (в опыте 1 — 850:1700, в опыте 2 — 500:1000, в опыте 3 — 650:1300), после чего повторялась операция исследования состава как самой вытяжки, так и ПК участвовавшей в реакции породы.

Далее остаток фильтрата вытяжек 2 снова использовался для приготовления вытяжек 3 и т.д. В зависимости от количества исходного материала, в каждом из опытов было проведено 5–7 вытяжек. Таким образом, одна и та же вода 5–7 раз вступала в реакции выщелачивания гипса и катионного обмена кальция раствора на натрий ПК «свежей» породы. С ростом Т:Ж-отношений от 1:2 до 7:2 увеличивалось время взаимодействия воды с всё новыми массами вещества. Тем самым в лабораторных условиях моделировался природный литолого-гидрогеохимический процесс метаморфизации воды при её фильтрации через гипсоносные терригенные породы с «морским» типом ПК.

Химический состав вытяжек приведён в таблице 3.7. Из неё следует, что результаты экспериментальных исследований, выполненных на трёх пробах верхнепермских пород, принципиально не отличаются друг от друга. Главное, что сразу же следует отметить, — это то, что *в ходе опытов происходит постепенное и неуклонное нарастание М вытяжек от 4,9–5,3 г/л — первой до 12,1–12,3 г/л — последних. Рост М обеспечивается преимущественно за счёт ионов натрия и сульфата, концентрация которых увеличивается соответственно от 0,95–1 до 3–3,2 и от 3,2–3,5 до 7,3–7,4 г/л.* Содержание ионов HCO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} и K^+ хоть и испытывает некоторый рост, однако их роль в ионно-солевом составе вытяжек в целом остаётся резко подчинённой.

Как видно из приведённых экспериментальных данных, уже *при первом взаимодействии между водой и породой образуется SO_4 -Ca-Na раствор, который в дальнейшем в результате уменьшения содержания кальция (и в относительном, и в абсолютном выражениях) трансформируется в раствор существенно SO_4 -Na состава. Накопленное в результате опытов количество Na_2SO_4 составило 9,2–9,4 г/л или 75–77% от величины М.*

Важно отметить, что содержание сульфатного иона в наиболее минерализованных вытяжках в 5 раз превышает таковое в SO_4 -Ca водах,

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МНОГОРАЗОВЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ПОРОД

Номер вытяжки	Порода раствор, г/мл	Выход раство- ра, мл	М, г/л	Содержание, г/л, %-моль										главных солей	
				главных ионов										K^+	Na_2SO_4
				HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaSO_4$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	13		
Опыт 1 (алевролит)															
1	$\frac{1400}{2800}$	1850	5,3	0,21 4,5	3,49 95,0	0,01 0,5	0,47 30,9	0,09 10,0	1,03 58,7	0,01 0,4	3,18 58,6	1,38 26,4	1,38 26,4		
2	$\frac{850}{1700}$	1100	7,8	0,43 6,2	5,01 93,1	0,03 0,7	0,47 20,9	0,12 8,5	1,81 70,2	0,02 0,4	5,56 69,9	1,12 14,7	1,12 14,7		
3	$\frac{500}{1000}$	622	9,7	0,61 7,3	6,04 91,6	0,05 1,1	0,46 16,8	0,15 9,1	2,33 73,8	0,02 0,3	7,12 73,0	0,48 9,5	0,48 9,5		
4	$\frac{280}{560}$	350	10,4	0,7 7,8	6,45 90,9	0,07 1,3	0,46 15,6	0,15 8,1	2,59 76,0	0,02 0,3	7,88 75,0	0,78 7,8	0,78 7,8		
5	$\frac{145}{290}$	160	11,0	0,98 10,3	6,60 88,1	0,09 1,6	0,46 14,7	0,16 8,3	2,75 76,6	0,02 0,4	8,34 75,4	0,48 4,4	0,48 4,4		
6	$\frac{55}{110}$	58	12,1	1,0 9,6	7,30 88,6	0,11 1,8	0,46 13,4	0,18 8,7	3,06 77,6	0,02 0,3	9,28 76,1	0,44 3,8	0,44 3,8		
Опыт 2 (песчаник)															
1	$\frac{800}{1600}$	1200	5,1	0,15 3,3	3,36 95,1	0,04 1,6	0,48 33,2	0,07 7,0	1,0 58,6	0,01 0,4	2,98 57,6	1,50 29,9	1,50 29,9		
2	$\frac{500}{1000}$	650	7,1	0,24 4,0	4,56 94,0	0,07 2,0	0,46 23,0	0,1 7,9	1,60 68,8	0,01 0,3	4,82 67,1	1,31 19,0	1,31 19,0		
3	$\frac{250}{500}$	320	9,4	0,37 4,5	6,03 93,3	0,11 2,2	0,46 17,0	0,12 7,4	2,33 75,2	0,02 0,4	7,01 73,4	1,16 12,5	1,16 12,5		

Таблица 3.7 (окончание)

Опыт 3 (песчаник)												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4	$\frac{120}{240}$	160	10,3	0,43 4,8	6,53 92,2	0,16 3,0	0,46 15,6	0,13 7,1	2,61 77,0	0,02 0,3	7,78 74,3	1,09 10,8
5	$\frac{55}{110}$	60	12,1	0,73 6,9	7,44 89,8	0,2 3,3	0,47 13,6	0,13 6,4	3,16 79,7	0,02 0,3	9,40 76,7	0,78 6,7
1	$\frac{900}{1800}$	1390	4,9	0,15 3,5	3,22 94,7	0,04 1,8	0,48 33,9	0,06 7,1	0,95 58,6	0,01 0,4	2,88 57,2	1,46 30,5
2	$\frac{650}{1300}$	950	7,1	0,21 3,4	4,59 94,1	0,09 2,5	0,46 22,6	0,1 7,7	1,63 69,4	0,02 0,3	4,87 67,2	1,33 19,2
3	$\frac{400}{800}$	580	8,6	0,31 4,1	5,47 92,9	0,13 3,0	0,46 18,7	0,11 7,3	2,08 73,7	0,02 0,3	6,18 70,9	1,23 14,7
4	$\frac{250}{500}$	350	9,9	0,40 4,6	6,28 92,2	0,16 3,2	0,45 15,8	0,12 7,1	2,50 76,8	0,02 0,3	7,43 73,9	1,09 11,2
5	$\frac{150}{300}$	190	10,7	0,49 5,2	6,63 90,5	0,23 4,3	0,46 15,1	0,13 7,2	2,71 77,4	0,02 0,3	7,95 74,3	1,02 7,3
6	$\frac{60}{120}$	60	11,7	0,67 6,6	7,03 88,2	0,30 5,2	0,46 13,9	0,13 6,6	3,11 79,2	0,02 0,3	8,75 74,3	0,82 7,3
7	$\frac{15}{30}$	20	12,3	0,73 6,9	7,35 87,7	0,34 5,4	0,46 13,1	0,14 6,9	3,20 79,7	0,02 0,3	9,24 74,6	0,75 6,2

образующихся при выщелачивании гипса. Следовательно, SO_4 - Na воды дополнительно переводят из твёрдой фазы в раствор $CaSO_4$, но его содержание (растворимость) во всё более концентрированном глауберовом растворе постепенно уменьшается (от 1,4–1,5 до 0,4–0,8 г/л). То есть темпы нарастания концентрации $CaSO_4$ в растворе по мере роста его M снижаются.

Параллельно и взаимосвязанно с процессами растворения сульфата кальция между твёрдой и жидкой фазами вытяжек происходит катионный обмен, благодаря чему раствор обогащается натрием, а ПК — кальцием.

В ходе проведённых опытов кардинально изменилась и структура ПК пород (табл. 3.8). Наиболее интенсивное замещение в нём адсорбированного натрия кальцием раствора наблюдалось на первом этапе опыта

Таблица 3.8

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОГЛОЩЁННОГО КОМПЛЕКСА ПОРОД
В ХОДЕ ЭКСПЕРИМЕНТА (ОПЫТ 3)**

№№ вытяжек	Поглощённые катионы, мг/100г, ммоль/100г, %-моль				Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa^{2+}}{rNa^{+}+rK^{+}}$
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}		
Свежая порода						
	152,1 7,59 34,2	28,0 2,5 11,3	268,0 11,65 52,5	17,9 0,46 2,0	22,2	0,65
Порода после взаимодействия с водой						
1	307,4 15,34 67,3	36,6 3,0 13,2	92,0 4,0 17,5	18,0 0,46 2,0	22,8	3,44
2	282,4 14,09 60,0	30,5 2,5 10,6	147,1 6,4 27,2	19,7 0,51 2,2	23,5	2,04
3	222,2 11,09 49,1	36,6 3,0 13,3	183,9 8,0 35,4	19,7 0,51 2,2	22,6	1,30
4	221,2 11,04 51,8	18,3 1,5 7,0	190,8 8,3 39,0	17,9 0,46 2,2	21,3	1,26
5	227,0 11,33 49,5	12,2 1,0 4,4	232,2 10,1 44,1	18,4 0,47 2,0	22,9	1,07
6	214,2 10,69 46,1	30,5 2,5 10,8	218,4 9,5 40,9	19,7 0,51 2,2	23,2	1,071
7	189,8 9,47 42,1	30,5 2,5 11,1	229,9 10,0 44,4	20,8 0,53 2,4	22,5	0,9

(в вытяжках 1 и 2), когда ПК потерял более половины адсорбированного натрия. В связи с этим величина отношения $rCa/(rNa+rK)$, которая до опыта равнялась 0,65, скачкообразно возросла до 3,4. При этом в процессах катионного обмена практически не участвуют магний и калий: в ходе эксперимента их концентрации изменяются в небольших пределах. Заметных изменений не претерпевает также и общая ёмкость ПК (22,2–23,5 ммоль/100 г).

С накоплением Na_2SO_4 и снижением растворимости гипса во всё более концентрированном SO_4 -Na растворе процессы катионного обмена постепенно затухают. Так, в последней серии вытяжек с M 10–12 г/л в них из ПК переходит всего 10–20% адсорбированного натрия (рис. 3.19). Величина $rCa/(rNa+rK)$ при этом становится <1 , т. е. приближается к начальной величине. Исходя из этой тенденции (рис. 3.20), следует ожидать, что при M раствора, равной 14–16 г/л (что соответствует максимальной M подземных SO_4 -Na вод), растворение гипса завершится и литолого-гидрогеохимическая система « Na_2SO_4 (раствор) – $CaSO_4$ (порода) – ПК» придёт в равновесное состояние.

Особо надо подчеркнуть тот факт, что на всех стадиях проведённого эксперимента сохраняется баланс ионов в адсорбированном и гидратированном состояниях. Константа равновесия K в уравнении обменной адсорбции [Горбунов, 1948] изменяется в узком диапазоне (3,3–3,9),

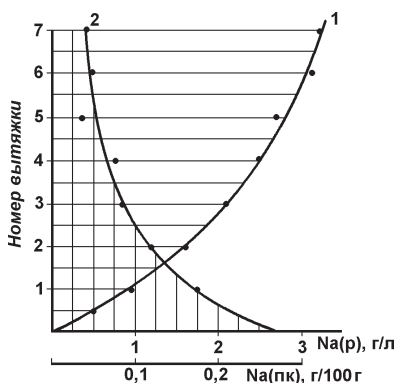


Рис. 3.19. Изменение концентрации натрия в растворе (кривая 1) и вытесненного из ПК породы (кривая 2)

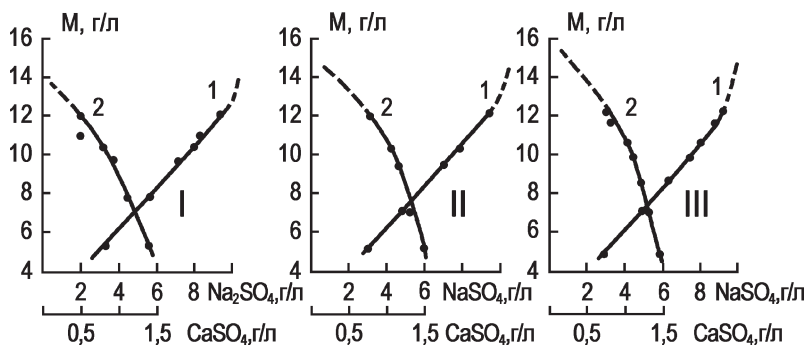


Рис. 3.20. Поведение Na_2SO_4 (кривая 1) и $CaSO_4$ (кривая 2) в модельных растворах (I–III — номера опытов)

следовательно реакция обмена протекает в соответствии с законом действующих масс, т. е. носит стехиометрический характер.

Сопоставительные данные, иллюстрирующие идентичность состава модельных SO_4 -Na растворов верхнепермских пород и подземных вод, циркулирующих в этих же породах, приведены в таблице 3.9. Они служат ещё одним весомым аргументом в пользу обменно-адсорбционной природы минерализованных SO_4 -Na вод.

Таблица 3.9

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ
ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

№№ проб	Водные вытяжки	Подземные воды
1	$M0,8 \frac{SO^4 81 HCO^3 16 Cl 3}{Na 84 Ca 12 Mg 4}$	$M2,8 \frac{SO^4 86 HCO^3 10 Cl 4}{Na 83 Ca 14 Mg 3}$
2	$M0,47 \frac{SO^4 52 HCO^3 46 Cl 12}{Na 77 Ca 16 Mg 7}$	$M3,0 \frac{SO^4 52 HCO^3 46 Cl 12}{Na 79 Ca 14 Mg 7}$
3	$M5,1 \frac{SO^4 95 HCO^3 3 Cl 2}{Na 59 Ca 33 Mg 8}$	$M4,7 \frac{SO^4 90 Cl 6 HCO^3 4}{Na 57 Ca 30 Mg 13}$
4	$M8,6 \frac{SO^4 93 HCO^3 4 Cl 3}{Na 79 Ca 19 Mg 7}$	$M8,9 \frac{SO^4 91 Cl 6 HCO^3 3}{Na 70 Ca 20 Mg 10}$
5	$M12,1 \frac{SO^4 89 HCO^3 9 Cl 2}{Na 78 Ca 13 Mg 9}$	$M11,3 \frac{SO^4 93 Cl 4 HCO^3 3}{Na 82 Ca 11 Mg 7}$

3.2. Обменно-адсорбционная природа сульфатных натриевых вод Кавказа

По методике, разработанной для Волго-Уральского артезианского бассейна, были проведены экспериментальные исследования [Тугуши, 1985₁] на пробах пород, отобранных в районе месторождения минеральных вод Джава (Карталинский бассейн) и с. Новоблагодатное (район КМВ). Методом многоступенчатых водных вытяжек с нарастающим соотношением «порода: вода» исследовалась метаморфизация раствора в загипсованных терригенных породах миоцена (сарматский ярус) и палеоцена (свита Горячего ключа), залегающих на глубине 118–237 м и содержащих в ПК обменный натрий. Опыты проводились на четырёх пробах пород с «морским» (натриевым) типом ПК. Для сравнения результатов был выполнен ещё один опыт на образце гипсоносного суглинка с «континентальным» (кальциевым) типом ПК.

Сразу же следует отметить, что опыты на пробах пород морского генезиса показали идентичные результаты относительно характера

накопления в растворе Na_2SO_4 . Состав водных вытяжек из сарматского алевролита, отобранного из керна скважины 45 с глубины 237 м, пробуренной в районе с. Джава, приведён в таблице 3.10. Среди водорастворимых солей присутствуют $CaSO_4$ (1,8%) и $CaCO_3$ (21,6%). Ёмкость ПК исследуемого алевролита составляет 25,8 ммоль/100 г. Концентрация адсорбированного натрия — 12,2, кальция — 10,4, магния — 3,2 ммоль/100 г; величина отношения $rCa/rNa \sim 0,85$.

Таблица 3.10

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МНОГОРАЗОВЫХ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК
ИЗ САРМАТСКОГО АЛЕВРОЛИТА**

№№ вытя- жек	М, г/л	Содержание, мг/л, ммоль/л, %-моль							
		главных ионов						главных солей	
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	$CaSO_4$	Na_2SO_4
1	6,4	268,4	3948	177,3	408,8	15,8	1609	1081	4610
		4,4	82,2	5,0	20,4	1,3	70,0	16,0	64,9
		4,8	89,7	5,5	22,3	1,4	76,3	17,4	71,0
2	10,3	109,8	6489	283,7	404,8	24,3	2828	1230	8160
		1,8	135,1	8,0	20,2	2,0	123,0	18,4	114,7
		1,3	93,2	5,5	13,9	1,4	84,7	12,5	79,4
3	13,0	152,6	8083	531,9	416,8	9,73	3793	1190	10650
		2,5	168,3	15,0	20,8	0,8	165,0	18,3	149,2
		1,3	90,6	8,1	11,2	0,4	88,4	9,4	80,7
4	15,0	146,4	9270	712,7	384,8	24,3	4460	1160	12350
		2,4	193,0	20,1	19,2	2,0	194,0	16,8	174,2
		1,1	83,6	9,3	9,0	0,9	90,1	7,9	80,8
5	16,2	122,0	10000	826,2	360,7	24,3	4897	1120	13470
		2,0	208,2	23,3	18,0	2,0	213,0	16,0	190,2
		0,8	89,2	10,0	7,7	0,9	91,4	7,1	81,4
6	16,8	134,2	10240	992,9	320,6	9,73	5127	1090	13850
		2,2	213,2	28,0	16,0	0,8	223,0	13,8	98,6
		0,9	87,6	11,5	6,7	0,3	93,0	6,7	81,3
7	17,2	134,2	10290	1170	340,7	24,3	5241	1160	13850
		2,2	214,2	33,0	17,0	1,4	228,0	14,8	198,0
		0,9	85,9	13,2	6,9	0,6	92,5	6,9	79,1

В ходе эксперимента по мере увеличения соотношения «порода : вода» (1:1—7:1) концентрация натрия возросла от 1,61 до 5,24 г/л, а сульфат-иона — от 3,95 до 10,3 г/л. Концентрация кальция, напротив, несколько снизилась от 0,41 до 0,32 г/л. *М* заключительных вытяжек достигла 17,2 г/л; содержание Na_2SO_4 в них — около 14 г/л. Концентрация сульфат-иона — 10,0—10,3 г/л (208—214 ммоль/л), что более чем в 10 раз превышает концентрацию кальция в молярном выражении. Есть все основания утверждать, что дефицит кальция в данном случае — это то количество его, которое

перешло в ПК породы, вернее обменяно на равное молярное количество натрия.

Предел концентрирования Na_2SO_4 (13,85 г/л) достигнут в вытяжке 6. Дальнейшее взаимодействие раствора со свежей породой не ведёт к накоплению в нём Na_2SO_4 .

Результаты трёх остальных опытов с терригенными породами морского генезиса (N_1s , P_1 , K_1) не имеют принципиальных отличий от вышеописанного опыта. Были получены высокоминерализованные (9,0–14,3 г/л) модельные растворы SO_4 - Na состава с концентрацией Na_2SO_4 5,8–12,1 г/л. Причём содержание Na_2SO_4 напрямую зависит от концентрации натрия в ПК. Так, в опыте с образцом сарматского песчаника, обеднённого обменным натрием (4,8 ммоль/100 г; rCa/rNa 6,0), несмотря на довольно высокую ёмкость ПК (99,6 ммоль/100 г), содержание Na_2SO_4 в растворе — 5,75 г/л. В то же время в вытяжках, относительно богатых адсорбированным натрием (10–15 ммоль/100 г), концентрация Na_2SO_4 достигла, как указывалось, 12–14 г/л.

В вытяжках из сульфатизированного суглинка ($CaSO_4 \times 2H_2O$ 4,2%, $CaCO_3$ 3,4%) с «континентальным» типом ПК (Ca — 24,8, Mg — 2,1, Na — 0 ммоль/100 г), взятого с глубины 6 м из шурфа в районе пос. Самгори, поступления в раствор Na_2SO_4 и существенного роста его M при увеличении соотношения «порода:вода» вообще не произошло. Во всех случаях вытяжки имели SO_4 - Ca состав и M 2,5–2,8 г/л, соответствующую растворимости гипса (табл. 3.11).

Таким образом, экспериментальные исследования, выполненные независимо друг от друга в Волго-Уральском бассейне Русской плиты и Карталинском бассейне Кавказа на образцах гипсоносных терригенных пород различного возраста (P_2u+kz , N_1s , P_1 , K_1) с «морским» обликом поглощённых оснований, показали идентичные результаты. Они позволяют утверждать, что ведущая роль в формировании высокоминерализованных щелочных SO_4 - Na вод принадлежит селективной экстракции из пород гипса и обменно-адсорбционным процессам между кальцием гипсовых вод и адсорбированным натрием терригенных глинистых осадков.

Вместе с тем установлено, что в бассейнах Предкавказского прогиба и Кавказа, в отличие от Волго-Уральского бассейна, «чистые» SO_4 - Na воды встречаются довольно редко и имеют очаговое развитие. Они, в частности, известны в песчано-глинистых осадках майкопской серии (олигоцен — нижний миоцен) и среднего миоцена, в пестроцветной гипсоносной толще титонского яруса верхней юры. Так, на Абдхезской площади Приазовского бассейна SO_4 - Na и Cl - SO_4 - Na воды титона залегают на глубине 0,65–1,03 км и имеют M 4,7–6,0 г/л [Гидрогеология СССР, т. IX, 1968]. В регионе КМВ (Подкумский участок) в титон-палеозойских отложениях на глубине 112–363 м встречены углекислые HCO_3 - SO_4 - Na воды с M 6–7 г/л. Они отличаются высокими концентрациями CO_2 , обусловившими формирование карбонатной составляющей вод.

Таблица 3.11

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МНОГОРАЗОВЫХ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК
ИЗ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СУГЛИНКА**

№№ вытя- жек	М, г/л	Содержание, г/л, г/моль/л, %-моль							
		главных ионов						главных солей	
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	$CaSO_4$	$MgSO_4$
1	2,5	73,2	1691	—	641,3	53,5	—	2097	265
		1,2	35,2	—	32,0	4,4	—	30,8	4,4
		3,3	96,7	—	87,9	12,1	—	84,6	12,1
2	2,5	61,0	1748	—	645,3	38,9	—	2124	193
		1,0	36,4	—	32,2	3,2	—	31,2	3,2
		2,7	97,3	—	90,4	9,6	—	87,7	9,6
3	2,6	48,8	1834	—	681,4	60,8	—	2260	301
		0,8	38,2	—	34,0	5,0	—	33,2	5,0
		2,1	97,9	—	87,2	12,8	—	85,1	12,8
4	2,8	61,0	1921	—	717,4	63,2	—	2369	313
		1,0	40,0	—	35,8	5,2	—	34,8	5,2
		2,4	97,6	—	87,3	12,7	—	84,9	12,7
5	2,7	61,0	1902	—	693,4	73,0	—	2287	361
		1,0	39,6	—	34,6	6,0	—	33,6	6,0
		2,5	97,5	—	85,2	14,8	—	82,7	14,8
6	2,8	61,0	1921	—	709,4	70,5	—	2322	349
		1,0	40,0	—	35,4	5,8	—	34,4	5,8
		4,8	95,2	—	85,9	14,1	—	81,1	14,1

ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАМОРФИЗАЦИИ ХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ

4.1. Классификация рассолов по геохимическим особенностям и условиям залегания

В раннепермскую эпоху на востоке Русской плиты располагался крупнейший в истории Земли Восточно-Европейский эвапоритовый бассейн, площадь которого превышала 1 млн. км². В современных границах его протяжённость с севера на юг составляет >2500 км, включая Печорский, Волго-Уральский и Прикаспийский солеродные бассейны. Мощность пермской эвапоритовой формации, представленной гипсами, доломитами, известняками, каменной, калийными и магниевыми солями, достигает многих сотен метров.

В Волго-Уральском бассейне пространственно и генетически связанные с пермской галогенной формацией хлоридные рассолы подразделяются на надсолевые, внутрисолевые, межсолевые и подсолевые. В геохимическом отношении они представлены тремя основными типами: 1) натриевыми (M 36–320 г/л), 2) магниевыми, натриево-магниевыми, кальциево-магниевыми (M 230–510 г/л) и 3) натриево-кальциевыми, кальциево-натриевыми (M 200–330 г/л).

Хлоридные натриевые рассолы относятся к над- и подсолевым, заключены в пермских и каменноугольных преимущественно карбонатных отложениях, залегающих на глубине до 1200–1500 м в гидрогеодинамической зоне весьма затруднённого водообмена.

Для рассолов этого типа растворитель (H_2O) и содержащееся в нём вещество имеют различную природу. Вода имеет в основном метеогенное (инфильтрационное) происхождение, а источником растворённых веществ являются породы, слагающие карбонатно-галогенные лагунно-морские формации. Перенос вещества из соленосной толщи в подземные воды осу-

ществляется по механизму вынужденной конвекции (фильтрации) и молекулярной диффузии. Роль диффузионной миграции вещества наиболее значима для подсолевого палеозоя, заключающего слабоподвижные воды.

Мощность зоны надсолевых *Cl-Na* рассолов выщелачивания в общем случае не превышает нескольких десятков метров. Это связано с тем, что при выщелачивании и растворении солей на поверхности их образуется слой предельно насыщенных *NaCl* рассолов, который предохраняет соленосную толщу от дальнейшего растворения инфильтрационными водами.

Расстояние, на которое переносится вещество с помощью молекулярной диффузии, может быть оценено по формуле У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона [1981]:

$$x = \sqrt{2D_c \times \tau},$$

где x — расстояние проникновения диффузионного потока, см;

D_c — коэффициент молекулярной диффузии, см²/с;

τ — время, с.

Значение D_c определяется фазовым состоянием природной системы, концентрацией диффундирующего вещества и РТ-условиями. Для жидкостей D_c составляет $n \times (10^{-6} - 10^{-5})$, пористых водонасыщенных пород — $n \times 10^{-6}$, твёрдых тел — $< 10^{-8}$ см²/с [Крайнов и др., 2004]. При коэффициенте диффузии водонасыщенных пористо-трещиноватых пород карбона, равном $10^{-7} - 10^{-6}$ см²/с, соли от нижнепермской галогенной толщи за всё время её существования (250 млн. лет) могут мигрировать на расстояние 400–1300 м.

Это означает, что в Урало-Поволжье, где мощность осадочного чехла достигает 3000–5000 м и более, молекулярно-диффузионные процессы способны обеспечить массоперенос от кунгурских солей в довольно локальном масштабе. Выполненные оценки в целом хорошо согласуются с мощностью зоны подсолевых *Cl-Na* рассолов, в формировании которых принимают участие процессы концентрационной диффузии.

Результат концентрационной диффузии — выравнивание концентрации растворённого вещества в подземных водах или между водой и породой в ходе геолого-исторической эволюции седиментационного бассейна. Тем самым литолого-гидрогеохимические системы стремятся к состоянию термодинамического равновесия, когда $grad C = 0$, т. е. когда концентрация вещества в растворе и/или на границе твёрдой и жидкой фаз постоянна и концентрационный диффузионный поток отсутствует.

Cl-Na рассолы обычно относятся к типам IIIa (хлормagneиевому) или слабовыраженному IIIb (хлоркальциевому), иногда — II (сульфатно-натриевому). Отличительными геохимическими чертами этих типичных инфильтрогенно-диффузионных рассолов выщелачивания (табл. 4.1) являются высокие значения коэффициентов rNa/rCl (0,9–1,0 и выше) и Cl/Br (>300, до 8000), обеднённость бромом (<0,2 г/л), стронцием (<0,16 г/л)

и редкими щелочными металлами (литием, рубидием и цезием), высокая сульфатность (до 3–8 г/л SO_4^{2-} , $rSO_4 \times 100/rCl$ 1–10) и бороносность (до 300 мг/л B_2O_3). Содержание йода обычно невысокое (<3–5 мг/л), но в *Cl-Na* рассолах слабовыраженного типа IIIб, обнаруженных в рифогенных нижнепермских массивах Предуральяского прогиба, оно достигает 30–90 мг/л. Также обычно низкое и содержание калия (<0,1 г/л); оно резко возрастает (до 2–4 г/л) в случае взаимодействия инфильтрационных вод с калиеносными породами.

Газовый состав рассолов H_2S-N_2 и $H_2S-CO_2-CH_4-N_2$; величина *pH* 5,4–7,0, *Eh* –100...–430 мВ. Значение отношения *He/Ar*, характеризующего степень гидрогеологической закрытости недр, низкое (0,1–0,4).

MCl-Na десцендентных рассолов изменяется в широких пределах — от первых десятков до 320 г/л, плотность ρ 1,003–1,18 г/см³. Нижний предел *M* зависит от степени засоленности пород и гидрогеодинамических условий, а верхний определяется величиной растворимости галита: $NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$.

Хлоридные магниевые (натриево-магниевые) рассолы типа IIIа (хлор-магниевые) принадлежат к категории внутри- и межсолевых. В Соликамской и Прикаспийской впадинах, а также, вероятно, в Бельской депрессии Предуральяского прогиба и на юго-восточном склоне платформы они приурочены к нижнепермской (кунгурской) соленосной формации. В Бузулукской впадине *Cl-Mg* рассолы, кроме того, встречаются и в солях верхнеказанского подъяруса. Рассолы этого типа вскрываются скважинами и горными выработками на глубине 200–1200 м. Они заполняют весьма ограниченное межкристальное пространство в солях (обычно в галите и сильвините), а также встречаются в прослоях и линзах карбонатных пород и галопелитов среди пластов солей. Поэтому запасы этих рассолов весьма малы.

Cl-Mg (Na-Mg) рассолы имеют очень высокую *M* (до 450–510 г/л) и плотность (ρ до 1,28–1,32 г/см³; табл. 4.2), кислую реакцию среды (*pH* 4,5–6,0). Им также свойственны очень высокие концентрации магния (до 70–110 г/л, или до 85%), брома (до 10,0–17,5 г/л), калия (до 50–60 г/л), бора (0,22–1,22 г/л B_2O_3), стронция (до 3,6 г/л), рубидия (до 0,1 г/л), лития (до 0,05 г/л), цезия (до 0,001 г/л) и относительно невысокие концентрации йода (0,005–0,034 г/л). Рассолы отличаются очень низкими значениями коэффициентов rNa/rCl (0,03–0,3), Cl/Br (15–60).

Изначально, на стадии существования лагунно-морского солеродного бассейна, *Cl-Mg* рассолы были обеднены кальцием, генетически связанным с сульфатным ионом. Однако некоторые пробы внутрисолевых рассолов Соликамской и Бузулукской впадин, как установлено, обогащены кальцием (до 26–42 г/л), который, как известно, практически отсутствует в рапе завершающих фаз галогенеза. Поэтому величина rMg/rCa -отношения низкая (1,8–4,3). Очевидно, что высокие концентрации кальция в *Cl-Mg*

Таблица 4.1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХЛОРИДНЫХ НАТРИЕВЫХ РАССОЛОВ

№№ проб	№ скважины, нефте- разведочная площадь	Индекс возраста пород, глубина отбора пробы, м	М, г/л	Главные ионы, г/л, %-моль						Генетические коэффициенты		
				HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rSO_4 \cdot 100}{rCl}$	$\frac{Cl}{Br}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	5, Каргалинская	D_{2e-f} , 1904–1907	278,7	0,073	0,006	170,9	8,56	2,02	97,2	0,88	—	451
				—	—	100	8,8	3,4	87,8			
2	5, Балтаевская	D_{2e} , 1784–1791	275,1	0,087	0,95	168,4	10,47	2,74	92,6	0,85	0,40	401
				—	0,4	99,6	11,0	4,8	84,2			
3	1, Дюртюлинская	C_{1t} , 1348–1360	265,1	0,093	1,23	161,4	7,29	2,0	93,1	0,89	0,60	568
				—	0,6	99,4	8,0	3,6	88,4			
4	210, Арланская	C_{1t} , 1266–1275	273,8	0,116	0,35	168,3	9,92	3,15	92,1	0,84	0,20	547
				—	0,2	99,8	10,4	5,4	84,2			
5	6, Бакалинская	C_{1t} , 1203–1214	254,4	0,043	0,39	156,6	9,86	2,85	85,1	0,84	0,30	505
				—	0,3	99,7	11,2	5,2	83,6			
6	4, Саитбабинская	C_{1t} , 1970	130,8	0,84	4,65	75,0	2,07	0,57	47,7	0,97	4,63	н.с.
				0,6	4,4	95,0	4,7	2,1	93,2			
7	8, Архангельская	C_{1t} , 2350–2514	125,2	0,99	4,02	71,8	1,76	0,30	46,3	0,99	4,09	н.с.
				0,8	3,9	95,3	4,1	1,2	94,7			
8	27, Копейкубовская	C_{1t} , 1358–1363	235,2	0,098	0,11	145,2	6,96	3,80	79,0	0,84	0,10	412
				—	0,1	99,9	8,4	7,6	84,0			
9	53, Серафимовская	C_{1t} , 1324–1326	260,5	—	1,48	158,3	5,87	1,85	93,0	0,91	0,70	548
				—	0,7	99,3	6,6	3,4	90,0			
10	16, Дюртюлинская	C_{1t} , 1398–1399	240,5	0,214	1,31	151,5	6,07	1,70	79,7	0,99	0,60	705
				0,1	0,6	99,3	7,0	3,2	98,8			

Таблица 4.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11	114, Касевская	C_{1v} , 1268-1281	263,7	0,281 0,1	1,15 0,1	161,5 99,8	10,8 12,0	2,72 4,8	81,2 83,2	0,83	0,1	356
12	1, Тюрюшевская	C_{1v} , 1415-1418	267,1	0,079 —	0,54 0,2	163,5 99,8	7,07 7,6	2,43 4,4	93,6 88,0	0,88	0,20	564
13	96, Аскинская	C_{2m} , 874-927	178,5	0,079 —	3,43 2,3	107,0 97,7	4,95 8,0	2,59 7,0	60,4 85,0	0,85	2,35	н.с.
14	7, Денисовская	P_{1a} , 869-925	123,9	1,64 1,3	3,80 3,7	71,6 95,0	5,23 12,3	1,41 5,5	40,2 82,2	0,93	3,90	560
15	23, Введеновская	P_{1s+a} , 1200-1210	246,5	0,644 0,2	1,19 0,6	151,1 99,2	10,1 13,0	2,99 5,6	80,5 81,4	0,82	0,60	260,5
16	3, Денисовская	P_{1k} , 939-971	245,6	1,93 0,8	5,10 2,6	142,5 96,6	2,10 2,5	0,15 0,3	92,8 97,2	1,01	2,69	1261

Примечания: в таблицах 4.1-4.3 «—» означает не обнаружено «н.с.» — нет сведений.

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕЖСОЛЕВЫХ И ВНУТРИСОЛЕВЫХ РАССОЛОВ КУНГУРСКОГО ЯРУСА
[БЕЛЫЮКОВ, 1970; СЕВАСТЬЯНОВ, СЕВАСТЬЯНОВА, 1979]**

№№ проб	М, г/л	ρ, г/см ³	Ингредиенты, г/л, %-моль							Генетические коэффициенты			
			HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rSO_4 \cdot 100}{rCl}$	$\frac{Cl}{Br}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Прикаспийская впадина													
1	472,9	1,32	2,29 0,3	4,85 1,1	330,0 97,0	12,32 1,6	—	109,1 93,5	14,36 6,5	н.с. н.с.	0,07	1,2	26,8
2	392,0	1,29	1,45 0,3	0,23 0,1	271,8 99,5	6,5 0,1	13,8 8,9	70,6 75,5	27,58 15,6	н.с. н.с.	0,16	0,06	41,8
3	331,8	1,20	2,39 0,6	2,44 0,8	230,3 97,9	3,94 0,7	1,08 0,9	53,6 72,0	38,05 27,1	н.с. н.с.	0,26	0,8	58,5
Соликамская впадина (Верхнекамское месторождение солей)													
4	396,5	1,276	—	0,19	248,6 97,2	16,8 2,8	41,1 28,6	42,0 50,0	18,76 11,4	29,09 10,0	0,11	0,06	14,8
5	418,5	1,294	—	0,19	269,5 97,4	17,5 2,6	37,8 25,0	53,8 57,9	15,27 9,2	24,46 7,9	0,09	0,05	15,4
6	391,6	1,294	—	0,19	249,8 97,3	14,2 2,7	32,0 22,5	47,0 54,9	19,28 11,3	29,12 11,3	0,11	0,06	17,6
7	411,3	1,288	—	0,19	275,5 98,7	10,2 1,3	25,8 16,7	67,9 71,8	5,15 2,5	26,66 9,0	0,03	0,05	27,1
8	401,5	1,280	—	0,09	260,4 97,3	12,5 2,7	36,6 24,7	51,2 57,5	14,72 8,2	25,98 9,6	0,08	0,05	20,8

Таблица 4.2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
9	391,0	1,278	—	0,09 —	256,4 97,3	12,6 2,7	35,8 25,0	51,1 58,3	18,66 11,1	16,36 5,6	0,06	0,05	20,3
10	394,5	1,275	—	0,09 —	257,3 97,3	12,6 2,7	36,3 24,7	50,5 57,5	15,94 9,6	21,8 8,2	0,10	0,05	20,4
11	384,9	1,272	—	0,25 —	247,4 97,2	12,7 2,8	32,4 22,9	44,9 52,9	25,19 15,7	22,01 8,5	0,16	0,06	19,5
12	407,3	1,278	—	0,09 —	270,68 98,7	6,13 1,3	31,7 20,8	54,19 58,4	25,18 14,3	19,3 6,5	0,15	0,05	44,2
13	383,7	1,273	—	0,08 —	249,85 98,6	9,84 1,4	42,05 1,4	42,05 30,0	44,99 52,9	19,81 7,1	0,10	0,06	25,4

рассолах связаны с их метаморфизацией в глинистых и карбонатных осадках, залегающих среди солей, за счёт аб- и адсорбционных процессов (альбитизация, доломитизация, катионный обмен и др.). Учитывая крайне ограниченное количество рассолов этого типа, накопление в них кальция в результате взаимодействия с вмещающими породами *in situ* представляется наиболее реальным процессом.

Химический состав *Cl-Mg* рассолов отражён в следующих формулах: межкристальная рапа в кунгурских солях Илецкого месторождения —

$$M\ 460 \frac{Cl\ 97,3\ SO_4\ 1,4\ Br\ 0,8}{Mg\ 70,1\ Na\ 25,4\ K\ 4,5} \frac{rNa}{rCl} 0,31 \frac{Cl}{Br} 51;$$

маточный рассол в кунгурских солях Соликамской впадины —

$$M\ 419 \frac{Cl\ 97,4\ Br\ 2,6}{Mg\ 57,9\ Ca\ 25,0\ K\ 7,9\ Na\ 9,2} \frac{rNa}{rCl} 0,09 \frac{Cl}{Br} 15,4;$$

маточный рассол в солях казанского яруса Бузулукской впадины —

$$M\ 329 - 368 \frac{Cl\ 98 - 99\ SO_4\ 1,4\ Br\ 0,8}{Mg\ 75 - 83\ Na\ 12 - 24\ Ca\ 0,8 - 56} \frac{rNa}{rCl} 0,12 - 0,25 \frac{Cl}{Br} 52 - 62;$$

маточный рассол в солях кунгурского яруса Южного Предуралья —

$$M\ 308 - 367 \frac{Cl\ 95 - 99\ SO_4\ 1 - 4,5\ Br\ 0,2}{Mg\ 37 - 77\ Na\ 15 - 54\ K\ 7 - 17\ Ca\ 0,4 - 3} \frac{rNa}{rCl} 0,2 - 0,6 \frac{Cl}{Br} 42 - 78.$$

Концентрация сульфатов в *Cl-Mg* рассолах изменяется в широких пределах (0,1–4,8 г/л), как и коэффициент сульфатности $rSO_4 \times 100 / rCl$ (0,05–1,5). Среди структур Волго-Уральского бассейна наиболее бедны сульфатами внутри- и межсолевые рассолы Соликамской депрессии.

Водорастворённые газы представлены преимущественно N_2 и CH_4 , в качестве небольшой примеси иногда присутствуют H_2S и CO_2 . Общая газонасыщенность 200–350 см³/л.

Характер залегания, геохимические особенности рассолов и вмещающих солей, а также результаты экспериментальных исследований по испарительному сгущению морской воды [Галаховская, 1964; Жеребцова, Волкова, 1966] указывают на то, что меж- и внутрисолевые *Cl-Mg* (*Na-Mg*) рассолы — это захороненная маточная рапа пермских эвапоритовых палеобассейнов, подвергшаяся испарительному концентрированию до стадии кристаллизации калийных и магниевых солей (галитовой, сильвинитовой, карналлитовой, бишофитовой). Находясь до настоящего времени во внутрисолевоом состоянии, изолированном от влияния поверхностных факторов, солеродная рапа не претерпела существенных геохимических изменений и сохранила свою очень высокую *M*.

Растворитель и растворённое вещество внутрисолевых *Cl-Mg* рассолов сингенетичны, изначально они имеют талассогенное происхождение. Обе

фазы пермского галогенеза — рассолы и вмещающие их соли — одновозрастны (250–260 млн. лет). В то же время межсолевые магниевые, натриево-магниевые и кальциево-магниевые рассолы преимущественно вторичны по отношению к находящимся среди солей линзам терригенных и карбонатных пород, куда межкристалльная рапа была отжата при уплотнении солей под влиянием геостатической нагрузки. Наиболее интенсивно этот процесс протекал при погружении пород на глубину до 200–500 м, когда соли теряли более 60% содержащейся в них солеродной рапы [Сонненфельд, 1988].

Под толщами нижнепермских солей *Cl-Mg* рассолы сменяются *Cl-Na*. Таким образом, зона реликтовых внутри- и межсолевых рассолов распространена внутри зоны рассолов *Cl-Na* состава — надсолевых инфильтрационных и подсолевых диффузионного выщелачивания. Наиболее отчётливо это проявляется в Бузулукской впадине, где на глубине 395–1144 м в солёносных толщах казанского и кунгурского возраста залегают *Cl-Mg* рассолы с *M* до 400 г/л. С глубиной они сменяются натриевыми рассолами с *M* 100–250 г/л в артинских отложениях, до 220–280 г/л — в каменноугольных. И только на глубине более 1500 м залегают высокометаморфизованные *Cl-Na-Ca* рассолы с *M* до 300 г/л (rNa/rCl 0,4–0,7, $CaCl_2$ до 50%).

Хлоридные натриево-кальциевые (кальциево-натриевые) рассолы хорошо выраженного типа IIIб являются основным геохимическим типом вод подсолевых глубокозалегающих комплексов Волго-Уральского бассейна. Они насыщают порово-каверново-трещинное пространство в карбонатных и терригенных коллекторах каменноугольного, девонского и позднепротерозойского возраста, образуя выдержанную в пространстве гидрогеохимическую зону, мощность которой во впадинах фундамента, судя по всему, достигает 5–7 км (до 10 км в Бельской впадине Предуральяского прогиба). В гидрогеодинамическом отношении зона *Cl-Na-Ca* рассолов отвечает обстановке квазизастойного гидрогеодинамического режима.

Региональные гидрогеологические исследования свидетельствуют, что рассолы *Cl-Ca* типа повсеместно развиты в средних и нижних частях разреза эпикарельских бассейнов, выполненных палеозойскими породами (Восточно-Европейская, Сибирская, Северо-Американская платформы). Реже они встречаются также и в молодых эпигерцинских (мезозойских) структурах, в строении которых принимают участие галогенные формации (бассейны Туранской и Скифской плит).

Cl-Na-Ca рассолам Волго-Уральского бассейна свойственны высокая метаморфизация (rNa/rCl 0,1–0,7, $CaCl_2$ до 50–80%), низкая сульфатность ($rSO_4 \times 100/rCl$ 0,02–0,7), обогащённость бромом (до 2,2 г/л), стронцием (до 1,2 г/л), рубидием (до 0,02 г/л), литием (до 0,035 г/л), цезием (до 0,001 г/л) и, напротив, обеднённость бором ($<0,002$ г/л B_2O_3), слабокислая и околонеутральная реакция среды (pH 5,9–7,0), отрицательные значения Eh (до –300 мВ), N_2-CH_4 газовый состав с высокими концентрациями He (до 10 мл/л), а на нефтяных месторождениях — TU (табл. 4.3). Величина

Таблица 4.3

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХЛОРИДНЫХ НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ РАССОЛОВ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО НГБ

№№ проб	№ скважины, нефтеразведочная площадь	Индекс возраста пород, глубина отбора пробы, м	М, г/л	Ингредиенты, г/л, %-моль						Генетические коэффициенты			
				HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rSO_4 \cdot 100}{rCl}$	12	13
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	1, Бородулинская	PR_2 , 2565–2995	246,5	0,02	0,04	155,0	34,4	4,46	52,6	0,52	0,02	120	
				—	0,02	99,98	39,3	8,4	52,3				
2	7, Асьюльская	PR_2 , 2302–2309	285,8	0,01	0,11	179,8	40,8	5,36	59,7	0,51	0,04	118	
				—	0,04	99,96	40,2	8,7	51,1				
3	4, Уржумовская	PR_2 , 1727–1752	208,7	0,02	0,52	130,6	35,3	2,52	39,7	0,47	0,29	84	
				—	0,1	99,9	47,6	5,4	47,0				
4	42, Кушкульская	PR_2 , 1723–1728	259,2	0,02	0,26	163,0	46,6	3,46	45,9	0,43	0,10	104	
				0,0	0,1	99,9	50,6	6,2	43,2				
5	62, Серафимовская	PR_2 , 2564–2568	250,6	0,02	0,24	157,0	33,7	4,15	55,5	0,55	0,10	100	
				—	0,1	99,9	37,8	7,6	54,6				
6	147, Муслумовская	S , 2630–2724	246,8	0,14	0,46	154,0	25,3	4,29	62,6	0,63	0,20	118	
				—	0,2	99,8	29,1	8,1	62,8				
7	4, Сергеевская	D_2 , 2231–2244	271,4	0,03	0,15	165,8	32,5	12,2	60,7	0,54	0,07	93	
				—	0,06	99,94	30,8	19,1	50,1				
8	1, Таушская	D_2 , 2039–2044	245,0	0,02	0,35	150,9	35,8	4,36	53,6	0,52	0,16	140	
				0,02	0,16	99,82	39,9	8,0	52,1				
9	16, Бакракская	D_2 , 2050–2061	206,6	0,7	0,44	129,2	45,7	2,96	28,2	0,32	0,30	н.с.	
				0,3	0,3	99,4	62,2	4,4	33,4				
10	2, Янышевская	D_2 , 2011–2016	250,6	0,03	0,11	152,0	33,8	3,84	60,85	0,53	0,10	102	
				—	0,1	99,9	39,2	7,4	3,4				

Таблица 4.3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11	14, Красноключевская	D_2 , 1780–1784	289,5	0,04 0,0	0,06 0,02	183,0 99,98	45,3 44,2	4,97 8,0	56,1 47,9	0,47	0,02	96
12	6, Федоровская	D_3 , 2722–2726	328,8	0,14 0,04	0,31 0,11	205,8 99,85	45,7 39,2	4,92 7,0	71,9 53,8	0,54	0,11	108
13	5, Байкибашевская	D_3 , 1786–1751	290,9	0,04 —	0,25 0,1	182,5 99,9	53,4 51,6	2,95 4,8	51,8 43,6	0,44	0,10	87
14	37, Дюртюлинская	D_3 , 1924–1925	261,4	0,01 —	0,08 0,0	164,0 100	33,2 35,8	4,89 8,6	59,2 55,6	0,56	0,03	100
15	114, Знаменская	D_3 , 2021–2024	264,9	0,0 —	0,01 0,0	166,0 100	30,3 32,4	4,74 8,4	63,9 59,2	0,59	0,01	133
16	507, Туймазинская	D_2 , 1606–1625	276,6	0,02 —	0,02 0,0	173,0 100	25,3 26,4	4,92 8,2	73,4 65,4	0,65	0,01	157
17	27, Алутовская	C_1 , 2516–2540	200,3	0,08 0,04	0,50 0,29	125,3 99,67	25,0 35,2	3,80 8,8	45,6 56,0	0,56	0,30	165
18	3, Алкинская	C_1 , 1750–1783	271,3	0,04 —	0,60 0,3	170,0 99,7	27,1 28,2	6,36 11,0	67,2 60,8	0,61	0,29	177
19	16, Воядинская	C_2 , 1040–1050	217,9	0,24 0,1	1,16 0,6	135,0 99,3	16,5 21,6	4,6 9,8	60,4 68,6	0,69	0,60	н.с.
20	44, Яныбаевская	C_2 , 1764–1800	247,6	0,29 0,1	0,46 0,2	155,0 99,7	19,9 22,7	6,49 12,2	65,5 65,1	0,65	0,20	163
21	81, Акинеевская	P_1 , 300–400	217,8	0,36 0,16	1,24 0,86	134,6 98,98	29,5 38,4	2,58 5,5	49,5 56,1	0,56	0,87	н.с.
22	166, Введеневская	P_1 , 1200–1210	253,4	0,25 0,1	0,70 0,3	158,0 99,6	19,8 22,2	6,0 11,0	68,6 68,8	0,69	0,30	510

отношения He/Ar — высокая (3–15), что свойственно гидрогеологически закрытым структурам с квазистазойным гидрогеодинамическим режимом. Концентрация йода обычно — 0,02 г/л. Коэффициент Cl/Br в рассолах снижается до 160–75, а rMg/rCa до 0,05.

Иногда $Cl-Na-Ca$ и $Cl-Ca$ рассолы обнаруживаются и в соленосных формациях, где они связаны с прослоями и линзами известняков и глин (Соликамская и Прикаспийская впадины). Содержание кальция в них достигает 75%, а величина pH снижается до 2–4.

В Оренбургском Предуралье при вскрытии полостей, заполненных рассолами, скважины часто самоизливали с дебитом от 10 до 24000 м³/сут. Со временем пластовые давления, напоры вод и, как следствие, дебиты скважин сильно снижались.

Подсолевые $Cl-Na-Ca$ рассолы в своей основной массе вторичны (эпигенетичны) по отношению к вмещающим их карбонатным и терригенным отложениям. Возраст растворителя их (200–260 млн. лет) обычно меньше возраста вмещающих рассолы пород карбона, девона и позднего протерозоя (350–400 млн. лет и более).

Формирование $Cl-Na-Ca$ рассолов — этих своеобразных жидких руд, обогащённых целым рядом галофильных элементов и редких щелочных металлов, — является одной из наиболее важных проблем современной генетической гидрогеохимии. Для осадочных бассейнов с эвапоритовыми формациями совокупности природных фактов наиболее полно удовлетворяет седиментационно-эпигенетическая (литогенетическая) концепция, связывающая образование подсолевых и внутрисолевых хлоркальциевых рассолов с геохимической эволюцией талассогенных вод в ходе галогенеза и последующих процессов метаморфизации солеродной рапы в осадочных породах в постседиментационную стадию их преобразования.

4.2. Основные концепции происхождения рассолов и солёных вод седиментационных бассейнов

Рассолы являются доминирующим компонентом подземной гидросферы платформенных седиментационных бассейнов, составляя >95–99% её массы. Проблема их формирования обсуждалась в трудах отечественных (В.А. Сулин, Н.К. Игнатович, М.Г. Валяшко, Н.И. Толстихин, И.К. Зайцев, Е.А. Басков, Л.Н. Капченко, С.И. Смирнов, Е.В. Посохов, С.Р. Крайнов и др.) и зарубежных (А.С. Лейн, В.В. Руби, Дж. Драйвер, П. Сонненфельд и др.) исследователей, но, несмотря на это, многие её аспекты ещё далеки от окончательного решения.

Для объяснения происхождения подземных рассолов и солёных вод седиментационных бассейнов был выдвинут ряд концепций, которые объединяются в три группы: эндогенные (ювенильные), инфильтрационные

(метеогенные) и седиментогенные (талассогенные). Не претендуя на всеобъемлющий обзор, отметим их главное содержание.

В основе *эндогенных гипотез* лежит предположение о поступлении газово-жидких флюидов в осадочный чехол платформ и предгорных прогибов из мантии. Они развивались в работах В.Ф. Дерпгольца, Н.Н. Кудрявцева, Е.С. Гавриленко, В.А. Кротовой и других гидрогеологов и геологов — сторонников неорганического происхождения нефти. Приверженцы эндогенной концепции полагают, что подкоровое происхождение имеют не только газы, рассолы и УВ залежи, но и скопления солей.

Однако современными методами исследований (в т.ч. изотопными) доказано, что ювенильный фактор не имеет регионального значения в формировании рассольных и солёных вод. В частности, в результате изучения изотопного состава гелия газово-жидких флюидов палеозоя Восточно-Европейского седиментационного бассейна была установлена очень низкая величина их изотопно-гелиевого отношения ($^3\text{He}/^4\text{He}$ в среднем $1,94 \times 10^{-8}$), указывающая на исключительно коровую, преимущественно осадочную природу гелия и вмещающих породы рассолов, нефтей и газов [Поляк и др., 1979]. Отсутствие генетической связи флюидов осадочного чехла бассейна с мантией подчёркивается на несколько порядков более высоким значением изотопно-гелиевого критерия мантийного вещества ($^3\text{He}/^4\text{He} = 3 \times 10^{-5}$).

Газы, растворённые в глубокозалегающих подземных водах древних платформ, по составу являются в основном N_2 - CH_4 и CH_4 в отличие от существенно углекислых вод районов молодого магматизма и современной вулканической деятельности, где установлено присутствие эндогенного газово-жидкого флюида. В пределах эпигерцинских платформ (например, Западно-Сибирской и Скифской) известны факты внедрения в осадочный чехол глубинного CO_2 из палеозойского фундамента. Однако здесь он образуется не эндогенным, а главным образом термометаморфическим путём за счёт разложения карбонатного вещества согласно реакции:



В результате последующих процессов растворения CO_2 в воде и углекислотного выщелачивания натриевых алюмосиликатов и обменной адсорбции в системе «вода — порода» обычно образуются локальные скопления углекислых подземных вод, обогащённых $NaHCO_3$, с высокими значениями отношения rNa/rCl (>1). М подземных вод и концентрация в них хлора при этом не изменяются, т.е. образования крепких рассолов Cl - Ca типа не происходит. Исходные талассогенные солёные или слабо рассольные Cl - Na воды метаморфизуются в воды HCO_3 - Cl - Na состава содового типа.

Растворитель (молекулы H_2O) эндогенных вод генерируется на больших глубинах в мантии или магме из водорода и кислорода. Предполагается, что после снятия надкритического состояния они представляют собой

пароводяные смеси, лишённые растворённых веществ, но, переходя в свободное состояние, быстро обогащаются ими в результате взаимодействия с породами. Поэтому состав вод, производных от магматогенных флюидов, может быть разнообразным при их невысокой M . В областях современного вулканизма, рифтовых зонах океанов эндогенный фактор может сыграть существенную роль в выносе с глубины из мантии в верхние горизонты газов CO_2 , H_2 , 3He , маломинерализованной свободной воды после снятия надкритического состояния газовой-жидкой флюида.

В последнее время в связи с обнаружением нефти и газа в магматических и метаморфических образованиях фундамента платформ, развитием представлений о восполняемости ресурсов УВ, а также некоторыми недостаточно ясными и дискуссионными положениями осадочно-миграционной теории образования месторождений нефти и газа (баланс УВ и РОВ, механизм первичной и вторичной, латеральной и вертикальной миграции УВ и др.) появилась компромиссная абиогенно-биогенная концепция, предусматривающая участие мантийных газовой-жидких флюидов в формировании залежей УВ в осадочных толщах НГБ.

Согласно *инфильтрогенной концепции* рассолы образуются в результате растворения и выщелачивания солей, слагающих галогенные формации, поэтому их обычно называют рассолами растворения (выщелачивания). Растворитель их имеет метеогенное происхождение. В зависимости от условий залегания соленосных пород глубина распространения этих рассолов может изменяться в широких пределах: от десятков до многих сотен метров. Обычно же она $< 800-1000$ м. Движение инфильтрогенных рассолов обусловлено разностью гидростатических напоров в различных частях пласта. Величина напора H определяется пластовым давлением $P_{пл}$ (атм.) и плотностью рассола ρ (г/см³):

$$H = \frac{10P_{пл}}{\rho}, M \text{ вод. ст.}$$

Наиболее широко инфильтрогенные рассолы развиты в надсолевых толщах палеозоя (от кембрия до перми включительно) и мезозоя (юра). Перенос компонентов солей в массу подземных вод может происходить в результате конвективного, конвективно-диффузионного и молекулярно-диффузионного видов массопереноса.

При неглубоком залегании соленосных толщ в гидрогеодинамической активной среде растворение солей и перенос вещества от галогенной толщи происходит в результате вынужденной конвекции (фльтрации). С глубиной по мере уменьшения скоростей движения подземных вод возрастает роль молекулярно-диффузионного массопереноса под влиянием градиента концентрации вещества в системе «соль — вода» и в самом растворе. Под мощными толщами солей в условиях весьма затруднённого водообмена и квазистационарного гидрогеодинамического режима перенос

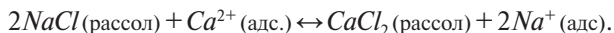
вещества возможен преимущественно по молекулярно-диффузионному механизму. Формирующиеся при этом воды являются рассолами диффузионного выщелачивания. В любом случае образовавшиеся в результате инфильтрационных и/или диффузионных процессов рассолы всегда могут быть генетически связанными с ними солями.

Верхний предел M инфильтрогенных рассолов ограничен величиной растворимости галита $NaCl$ (330 г/л) — основной соли эвапоритовых формаций. M солёных и рассольных вод определяется также степенью засоленности пород, временем взаимодействия твёрдой и жидкой фаз, скоростью движения вод.

Инфильтрогенные рассолы имеют $Cl-Na$ состав, а солёные воды, кроме того, — $SO_4-Cl-Ca-Na$. Отличительные черты их — низкая метаморфизация (rNa/rCl 0,9–1,0, при 0,85 для морской воды), хлормагнийевый (IIIa) тип, высокие сульфатность ($rSO_4 \times 100/rCl$ 1–10 и более), отношения Cl/Br (от 300 до 8000) и концентрации бора (B_2O_3 до 1 г/л и более).

В связи с тем, что на галитовой стадии галогенеза в твёрдую фазу из солеродной рапы эвапоритового бассейна не поступают бром, йод, стронций и редкие щелочные металлы (литий, рубидий, цезий), концентрации их в инфильтрационных рассолах низкие ($Br < 0,2$ г/л, $I < 0,1$ мг/л). Как правило, обеднены рассолы и калием ($< 0,1$ г/л), но в случае контакта вод с залежами сильвинита KCl и карналлита $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$ концентрация калия в 1 л может достигать нескольких граммов (рассолы нижнепермских пород Предуральяского прогиба). В газовом составе рассолов присутствуют N_2 , H_2S , CO_2 и CH_4 в различных соотношениях.

Роль процессов растворения и выщелачивания $NaCl$ в формировании инфильтрогенных $Cl-Na$ рассолов общепризнана. Однако сторонники инфильтрационной гипотезы использовали эти процессы и для объяснения происхождения $Cl-Ca$ рассолов, считая их продуктом метаморфизации первичных $Cl-Na$ рассолов выщелачивания. При этом в качестве ведущего процесса метаморфизации наиболее часто привлекается катионный обмен между водой и породой, содержащей адсорбированный натрий:



Однако исследованиями Л.Н. Капченко [1972], Е.В. Посохова [1977], В.Г. Попова [1985, 1986, 2004 и др.] убедительно доказано, что в глубинной обстановке масштабы и гидрогеохимическая значимость процессов катионного обмена невелики, поэтому они не могут явиться причиной образования рассолов хорошо выраженного $Cl-Ca$ типа (rNa/rCl 0,4–0,7). В реальных литолого-гидрогеохимических условиях седиментационных бассейнов обменно-адсорбционные процессы могут обеспечить формирование лишь слабых (< 50 г/л) и/или слабометаморфизованных рассолов $Cl-Ca$ типа. Такие рассолы не свойственны глубоким гидрогеологическим комплексам Волго-Уральского бассейна (M до 330 г/л, $CaCl_2$ до 40% и более).

На слабые стороны инфильтрационной гипотезы применительно к образованию *Cl-Ca* рассолов не раз обращали внимание М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Е.В. Посохов и другие общепризнанные специалисты в области региональной и генетической гидрогеохимии.

Многие исследователи поддерживают **сидиментогенно-эпигенетическую (литогенетическую) концепцию** происхождения рассолов и солёных вод. В соответствии с этой концепцией, которая по своей обоснованности может считаться теорией, происхождение высокометаморфизованных рассолов *Cl-Ca* типа связано с геохимической эволюцией вод морских (талассогенных) и лагунных седиментационных бассейнов минувших геологических эпох в ходе галогенеза и последующей геохимической трансформации этих вод под влиянием диагенетических и эпигенетических процессов (Е.А. Басков, М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Л.Н. Капченко, А.А. Карцев, С.Р. Крайнов, Н.А. Маринов, В.Г. Попов, Н.И. Толстихин, А.Е. Ходьков и др.).

В ходе геологического круговорота подземных вод седиментогенные растворы вовлекаются в сложный процесс литогенетического преобразования осадочных пород, которые с момента захоронения этих растворов выступают одним из источников растворённых веществ. Формирование солёных вод и рассолов седиментационного цикла определяется *M* и составом исходных вод лагунно-морских, морских и лагунных палеоводоемов, литолого-минералогическим составом пород чехла осадочного бассейна, *PT*-условиями и другими факторами, определяющими характер и степень метаморфизации подземных вод.

В 50–60 гг. прошлого столетия в результате сопоставления гидрогеохимических и литолого-фациальных карт, составленных М.Г. Валяшко, М.П. Фивег, И.К. Зайцевым и С.И. Смирновым, была установлена парагенетическая связь между распространением в осадочных бассейнах подземных вод с различной *M* и вещественным составом, а также генезисом слагающих их геологических формаций: соленосных, морских бассейнов нормальной, повышенной или пониженной солёности.

Как выяснилось, наиболее крепкие и метаморфизованные *Cl-Ca* рассолы распространены только в бассейнах с соленосными, особенно калиеносными, формациями: Ангаро-Ленский бассейн (E_1) — *M* до 640–680 г/л; Прикаспийская впадина, Предуральский прогиб (P_1) — *M* до 510–540 г/л; Припятская впадина (D_3) — *M* до 400–440 г/л; Западно-Туркменский бассейн (J_3) — *M* до 600–640 г/л; Предкарпатский бассейн (N_1) — *M* до 460 г/л [Зайцев, 1986]. В Западной Европе (Германия, Польша) — это бассейны Цехштейна, в Северной Америке — Миссисипский и Парадокс.

В бассейнах с эвапоритовыми формациями мощность зоны рассолов определяется положением соленосной толщи в разрезе осадочного чехла и его мощностью. Нахождение галогенных отложений, как показателя существования в геологическом прошлом солеродного палеоводоема,

в верхней и средней частях разреза чехла седиментационных бассейнов (Волго-Уральский, Ангаро-Ленский, Прикаспийский, Днепровско-Припятский и др.) способствует засолению подземных вод и формированию мощной зоны рассолов не только в отложениях, непосредственно контактирующих с соленосными породами, но и в нижезалегающих, вплоть до фундамента, в результате нисходящего перемещения рассолов как более тяжёлых относительно подстилающих менее минерализованных вод [Валяшко и др., 1963; Поливанова, 1982; Богашова, 2011; Попов, 2000, 2002, 2004 и др.]. Рассолы, образующиеся за счёт перетекания высокоминерализованных растворов из вышележащих комплексов и/или поверхностных солеродных бассейнов, по происхождению являются седиментогенно-эпигенетическими. Они всегда моложе вмещающих их пород.

В гидрогеологических структурах, выполненных преимущественно терригенными, иногда угленосными формациями морских, слабо опреснённых или осолонённых бассейнов M подземных вод обычно $< 30\text{--}40$ г/л: Кузбасс ($C-P$) — M до 35 г/л; Западная Сибирь ($J-K$) — M 15–25, редко до 50–80 г/л; Равнинный Крым ($K-N$) — M до 70 г/л; Сахалин (N) — M 10–20, редко до 57 г/л. По составу воды $Cl-Na$ и $HCO_3-Cl-Na$ типа I (содового).

Известны бассейны, чехол которых сложен слабо солонатоводными и пресноводными терригенными осадками кайнозоя и мезозоя (Дальний Восток, Забайкалье). В них M вод на глубине до 2,0–2,2 км $< 3\text{--}5$ г/л.

Первопричиной образования седиментогенных рассолов является испарительное концентрирование морской воды в поверхностных условиях под влиянием галогенеза. По М.Г. Валяшко [1962], «галогенез — процесс формирования на поверхности Земли в открытых бассейнах путём постепенного сгущения испарением высококонцентрированных рассолов, выпадения из них в осадок и образование отложений разнообразных солей». Это определение означает, что при глубоком развитии процесса (завершённом или «жёстком» галогенезе) одновременно образуются соляные осадки и крепкие рассолы, представляющие собой соответственно твёрдую и жидкую фазы галогенеза.

Исходной водой поверхностного солеродного (эвапоритового) бассейна в общем случае является нормальная морская вода:

$$I\ 0,06\ Br\ 65\ M\ 36\ \frac{Cl\ 90\ SO_4\ 9\ HCO_3\ 1}{Na\ 77\ Mg\ 18\ Ca\ 5}.$$

Характерные показатели морской воды: геохимический тип IIIa (хлормagneзевый), $rNa/rCl\ 0,85$, $Cl/Br\ 300$. Солевой состав представлен (%): $NaCl$ — 77, $MgCl_2$ — 13, $MgSO_4$ — 5, $CaSO_4$ — 4, $Ca(HCO_3)_2$ — 1.

В природе процесс галогенеза может реализоваться в случае выполнения следующих основных условий:

- 1) сухой жаркий климат с высокой скоростью испарения;

2) изолированность бассейна осадконакопления, обеспечивающая концентрирование в нём вод путём испарения;

3) постоянное или периодическое поступление в бассейн морской воды, компенсирующее потери, идущие на испарение и образование солей;

4) прогибание дна бассейна под влиянием медленных нисходящих тектонических движений, обеспечивающее мелководность бассейна и само его существование и функционирование.

Маточная рапа солеродных бассейнов и первозданная захороненная рапа в виде межкристалльных включений в солях на разных стадиях галогеनेза имеет $Cl-Na-Mg$ и $Cl-Mg$ состав при величине M до 400–540 г/л. Эти подземные меж- и внутрисолевые рассолы, не претерпевшие в породах существенной метаморфизации, могут быть названы седиментогенными маточными. Они отличаются высокими концентрациями магния, брома, калия и других галофильных элементов. Рассолы, заключённые в соленосных формациях, сингенетичны вмещающим их солям.

Более сложны и менее исследованы процессы формирования $Cl-Na-Ca$ и $Cl-Ca$ рассолов. Наибольшие затруднения и расхождения во взглядах вызывает объяснение причин накопления в рассолах кальция (до 50–80% или 50–100 г/л и более), удаления из них магния и натрия, и очень высокой M рассолов (до 600–640 г/л и более). Рассолам этого типа свойственны низкие значения отношения rNa/rCl (0,1–0,5), $rSO_4 \times 100/rCl$ (<0,1–0,5), высокие концентрации брома, стронция и других элементов, включая рудные. В газовом составе преобладают N_2 и CH_4 .

По мнению Е.В. Посохова [1977, 1981], $Cl-Ca$ рассолы представляют собой седиментогенные рассолы, состав которых унаследован от «хлоридных кальциевых морей», существовавших главным образом в палеозое.

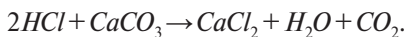
Л.Н. Капченко [1983] допускает, что такие сверхкрепкие рассолы формируются не в подземных условиях, а непосредственно в поверхностных солеродных бассейнах путём развития процессов испарения и первичной доломитизации, в результате которых происходит обеднение рапы магнием и обогащение кальцием.

И.К. Зайцев [1986] считает главной причиной образования $Cl-Ca$ рассолов и высокой их M обменные реакции между седиментогенными $Cl-Na-Mg$ рассолами, с одной стороны, карбонатными и терригенными породами — с другой.

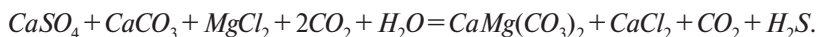
По мнению Е.В. Пиннекера [1977], К.Е. Питьевой [1972] и некоторых других исследователей, $Cl-Ca$ рассолы формируются в результате выщелачивания соленосных отложений и последующего катионного обмена между натрием рассолов и адсорбированным кальцием пород. При объяснении происхождения $Cl-Ca$ рассолов Е.В. Пиннекер привлекает не только инфильтрационные процессы, но и допускает участие магматогенных газово-жидких флюидов.

А.Н. Козин [1979] вообще считает, что ионно-солевой и микрокомпонентный состав *Cl-Ca* рассолов девона и позднего протерозоя Волго-Камского и Прикаспийского бассейнов сформировался за счёт миграции газово-жидких флюидов из мантии, а карбона и перми имеет морской и лагунный генезис.

По воззрениям И.Н. Стуруа [1974], появление в рассолах хорошо растворимого CaCl_2 вызвано воздействием эндогенной HCl на осадочные карбонатные породы по реакции:



С.Л. Шварцев [1973] в один процесс связывает растворение гипса, биохимическое восстановление сульфатов до сероводорода, доломитизацию известняков *Cl-Mg* рассолами, образование *Cl-Ca* рассолов и углекислоты:



Гидрогеохимические построения А.Н. Козина, И.Н. Стуруа и С.Л. Шварцева, несмотря на их кардинальные различия, в приложении к реальным гидрогеохимическим системам носят в значительной степени умозрительный гипотетический характер. Аргументированный критический анализ их дан в монографии Е.В. Посохова [1977], посвящённой формированию хлоридных вод гидросферы. По поводу реакции десульфатизации, сопряжённой с образованием доломита и *Cl-Ca* рассолов, отмечается её экспериментальная необоснованность, а также крайне малая вероятность протекания в гидрогеологических закрытых структурах глубокопогруженных зон седиментационных бассейнов. В осадочном чехле Волго-Уральского бассейна процессы в многокомпонентной системе, приведённые в предложенной С.Л. Шварцевым реакции, вряд ли могут реализоваться одновременно. Об этом свидетельствует хотя бы то обстоятельство, что сульфидные *Cl-Na* рассолы региона обладают слабой метаморфизацией и по своему генетическому облику в основной массе являются типичными инфильтрогенными рассолами выщелачивания. Процессы биохимической сульфатредукции протекают в подвижных подземных водах [Плотникова, 1981 и др.], тогда как *Cl-Ca* рассолы залегают в гидрогеодинамической зоне квазизастойного режима. Имеются и геохимические ограничения генерации H_2S в *Cl-Ca* среде. Есть все основания считать процесс генерации H_2S по времени более поздним, чем доломитизация карбонатных пород, приводящая к образованию *Cl-Ca* рассолов с газами N_2 - CH_4 состава.

В последующих работах С.Л. Шварцева [2000 и др.], посвящённых этой проблематике, главная роль в образовании крепких и сверхкрепких *Cl-Ca* рассолов Сибирской платформы отводится гидролитическим взаимодействиям с первичными алюмосиликатами терригенных пород.

Различны мнения гидрогеологов и гидрогеохимиков не только по вопросу формирования ионно-солевого состава рассолов, но и происхожде-

ния их высокой *M*. Для объяснения её предложены гипотезы наземного и подземного испарения, обменные метасоматические и гидrolитические реакции в карбонатных и терригенных породах, радиолиз воды и др. (В.И. Лебедев, М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Л.Н. Капченко, М.Е. Альтовский, Г.В. Куликов, И.Ф. Вовк и др.).

Геохимические особенности инфильтрационных и седиментогенных рассолов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

**СВОЙСТВА И КРИТЕРИИ РАЗЛИЧИЯ ИНФИЛЬТРОГЕННЫХ
И СЕДИМЕНТОГЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ
([Крайнов и др., 2004], с дополнениями)**

Свойства и критерии различия	Инфильтрационные рассолы	Седиментогенные рассолы
<i>M</i> , г/л	≤ 320	до 750
Ионный состав	<i>Cl-Na</i> , <i>Cl-SO₄-Na</i> , <i>SO₄-Cl-Na</i>	<i>Cl-Mg</i> , <i>Cl-Mg-Na</i> , <i>Cl-Na-Mg</i> , <i>Cl-Ca-Mg</i> , <i>Cl-Ca-Na</i> , <i>Cl-Na-Ca</i> , <i>Cl-Ca</i>
Геохимический тип	Сульфатно-натриевый (II), хлормagneиный (IIIa)	Хлоркальциевый (IIIб), хлор- магнеиный (IIIa)
Газовый состав	<i>O₂-N₂</i> , <i>N₂</i> (возд), <i>H₂S-N₂</i> , <i>H₂S-CO₂-N₂-SO₄</i>	<i>N₂</i> (биохи.), <i>N₂-CH₄</i> , <i>CH₄</i> +ТУ
Источник растворителя (<i>H₂O</i>)	Атмосферные осадки и поверхностные воды континентов	Морская вода
Источник солевой массы	Породы и минералы галогенных формаций	Морская вода, породы и минералы галогенных формаций
Основные процессы формирования	Растворение, выщелачивание, смешение, молекулярная диффузия	Испарительное концентрирование морской воды, взаимодействие с породами и минералами
Возраст по отношению к вмещающим породам	Моложе вмещающих пород	Одновозрастны с вмещающими породами, но при постгенетических перемещениях могут быть различные соотношения
<i>Br</i> , мг/л	<100–200	до 5000–17500
<i>Cl/Br</i>	> 300	< 300
<i>Br/Cl</i> ·10 ³	< 3,3	> 3,3
<i>rNa/rCl</i>	> 0,85	< 0,85
δ <i>D</i> , ‰	< –50	> –40

4.3. Седиментационно-эпигенетическая концепция формирования рассолов

Основная масса седиментогенных хлоридных рассолов (*Mg*, *Na-Mg*, *Ca-Mg*, *Na-Ca*, *Ca*) представляет захороненную и в различной степени метаморфизованную в осадочных породах морскую воду и продукты её сгущения, образовавшиеся в результате испарительного концентрирования морской воды в изолированных лагунах в предшествующие геологические эпохи (табл. 4.5).

Таблица 4.5

СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ И СОЛЕЙ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ГАЛОГЕНЕЗА
[Зайцев, Толстихин, 1972; Пиннекер, 1977; Валяшко и др., 1963; Сонненфельд, 1988]

Стадия галогенеза	Твёрдая фаза	Жидкая фаза				
		<i>M</i> , г/кг	ρ , г/см ³	Химический состав	r_{Na} r_{Cl}	$\frac{Cl}{Br}$
Доломитовая	$CaCO_3 \times MgCO_3$	75	1,06	$\frac{Cl 90 \ SO_4 9}{Na 75 \ Mg 20 \ Ca 5}$	0,83	292
Гипсовая	$CaSO_4 \times 2H_2O$	131	1,131	$\frac{Cl 89,5 \ SO_4 10,1}{Na 76,4 \ Mg 20,6 \ Ca 3 \ K 1,4}$	0,85	358
Галитовая	$CaSO_4 \times 2H_2O + NaCl$	275	1,227	$\frac{Cl 90 \ SO_4 9 \ Br 0,1}{Na 76 \ Mg 21 \ K 1,4}$	0,84	345
Эпсомитовая	$CaSO_4 \times 2H_2O + NaCl + MgSO_4 \times 7H_2O$	326	1,268	$\frac{Cl 74,7 \ SO_4 24,7 \ Br 0,4}{Mg 79,9 \ Na 14,8 \ K 5,1}$	0,27	75
Сильвинитовая	$NaCl + MgSO_4 \times 7H_2O + KCl$	328	1,290	$\frac{Cl 98,7 \ Br 1,3}{Mg 72 \ Ca 17 \ K 9 \ Na 2}$	0,15	57
Карналлитовая	$NaCl + MgSO_4 \times 7H_2O + KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$	346	1,318	$\frac{Cl 82,3 \ SO_4 16,2 \ Br 0,7}{Mg 86 \ Na 6,7 \ K 6,5}$	0,16	63
Бишофитовая	$NaCl + MgSO_4 \times 7H_2O + KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O + MgCl_2 \times 6H_2O$	372	1,367	$\frac{Cl 97 \ SO_4 1,1 \ Br 1,6}{Mg 93 \ Na + K 6,5}$	0,03	41

В литолого-гидрохимической жизни эвапоритового бассейна при полном (завершённом) галогенезе выделяются следующие стадии:

- **известняковая** (*M* 15–36 г/л, ρ 1,0–1,025 г/см³, твёрдая фаза $CaCO_3$);
- **доломитовая** (*M* 72–85 г/л, ρ 1,06, твёрдая фаза $CaCO_3 \times MgCO_3$);
- **гипсовая** (в начале садки: *M* 135–150 г/л, ρ 1,131 г/см³, твёрдая фаза $CaSO_4 \times 2H_2O$);
- **галитовая** (*M* 320 г/л, ρ 1,227 г/см³, твёрдая фаза $CaSO_4 \times 2H_2O + NaCl$);

- **эпсомитовая** (M 400 г/л, ρ 1,268 г/см³, твёрдая фаза $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$);
- **сильвинитовая** (M 410 г/л, ρ 1,290 г/см³, твёрдая фаза $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$);
- **карналлитовая** (M 440 г/л, ρ 1,318 г/см³, твёрдая фаза $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$);
- **бишофитовая** (M 522 г/л, ρ 1,367 г/см³, твёрдая фаза $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$).

Основной солью, осаждающейся при испарении морской воды, является галит NaCl (рис. 4.1).

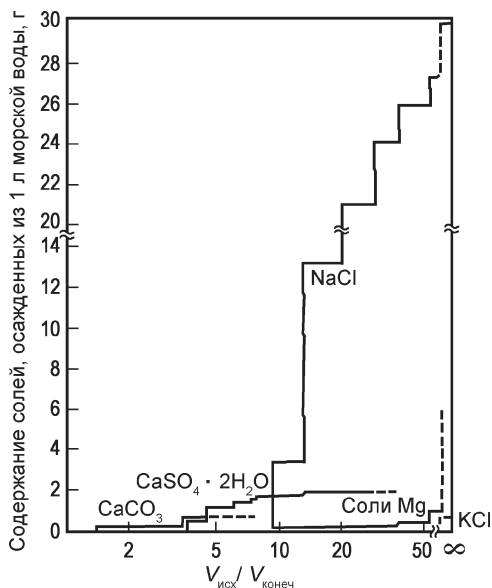


Рис. 4.1. Количество солей, осаждающееся при выпаривании 1 л воды [Дривер, 1985]

Значения, показанные справа, вычислены на основе концентраций веществ, остающихся в растворе в конце опыта

Увеличение M и ρ рассола происходит за счёт появления в нём всё более и более растворимых соединений (рис. 4.2). При этом Cl-Na с повышенным содержанием магния (17%) морская вода на стадии осаждения гипса становится Cl-Mg-Na , эпсомита — $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Mg}$, карналлита — Cl-Mg . Такой состав сохраняется и на заключитель-

ной эвтонической стадии галогенеза, когда из предельно насыщенного маточного раствора осаждается бишофит, а сам эвапоритовый бассейн прекращает своё существование, превращаясь в «сухое озеро». Экспериментами по испарительному концентрированию морской воды (Т.В. Галаховская, М.Г. Валяшко, И.К. Жеребцова, Н.Н. Волкова и др.) установлено, что состав эвтоники имеет следующую формулу:

$$\frac{\text{Br } 8500 \text{ M } 522}{\text{Mg } 98 (\text{Na} + \text{K}) 2} \cdot \frac{\text{Cl } 91 \text{ SO}_4 \text{ 8 Br } 1}{2}.$$

Близкий состав имеют, как было показано выше, и природные реликтовые внутрисолевые рассолы, представляющие законсервированную в солях жидкую фазу солеродного бассейна. Они установлены во многих седиментационных бассейнах с галогенными формациями. Соответствие

экспериментальных и натурных гидрогеохимических данных служит одним из важных аргументов для обоснования ведущей роли галогенеза в эвапоритовых палеобассейнах в формировании подземных рассолов.

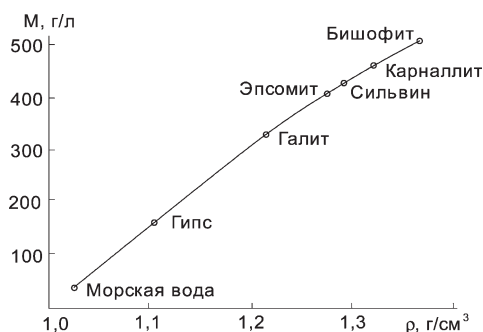


Рис. 4.2. Изменение минерализации и плотности морского рассола при галогенезе [Попов, 2000]

Изменение состава морской воды в процессе концентрирования сводится к следующему:

- 1) постоянно увеличивается содержание магния — от 1,4 до 28 г/л;
- 2) концентрация натрия возрастает от 10,5 до 103 г/л на стадии садки галита, а затем резко уменьшается до 26–16–9–3,5 г/л на последующих стадиях галогенеза;
- 3) содержание калия между карбонатной и карналлитовой стадиями растёт от 1,6 до 26,0 г/л, затем резко снижается до 0,08 г/л на бишофитовой стадии;
- 4) содержание сульфатов в растворе увеличивается от 2,7 до 83 г/л на эпсомитовой стадии, после чего уменьшается до 72–53–41 г/л;
- 5) содержание кальция в морской воде и продуктах её сгущения невелико (0,4–1,5 г/л), вследствие осаждения на первых стадиях испарительного концентрирования в виде известняка, доломита и гипса;
- 6) количество брома непрерывно увеличивается (от 0,065 до 8,5 г/л) вплоть до заключительной стадии кристаллизации солей ввиду того, что он не образует собственных минералов, а при садке бишофита входит в его кристаллическую решётку в качестве изоморфной примеси.

Таким образом, при испарительном сгущении морской воды образуются обогащённые бромом *Cl-Mg (Na-Mg)* рассолы (маточная рапа солеродного бассейна) с *M* до 450–520 г/л, которые пространственно и генетически связаны с солями, в которых они могут сохраниться в геохимически слабоизменённом виде до настоящего времени (т. е. на протяжении десятков и сотен миллионов лет). Если соли представляют собой твёрдую фазу галогенеза, то *Cl-Mg (Na-Mg)* рассолы — это его жидкая фаза.

В подземных внутрисолевых *Cl-Mg* рассолах растворитель и растворённое вещество сингенетичны; они имеют морское (талассогенное) происхождение. Обе фазы галогенеза — рассолы и соли — одновозрастны; состав рассола равновесен с вмещающими его минералами (*NaCl*, *KCl*, *MgCl₂*). Как правило, «чистые» *Cl-Mg* рассолы встречаются внутри солей (чаще всего в галите) в виде межкристалльных включений.

В *Cl-Mg* рассолах величина отношения rNa/rCl снижается до 0,01–0,5, Cl/Br — 15–50, $rSO_4 \times 100/rCl$ — 0,05–0,4, содержание калия достигает 40–60 г/л. Испарительное концентрирование морской воды ведёт к обогащению маточного рассола не только магнием, калием, бромом, но и стронцием, литием, рубидием и другими элементами. В газовом составе рассолов этого типа присутствуют N_2 , CH_4 и H_2S .

Однако литолого-гидрогеохимическое равновесие в реальных осадочных бассейнах с солеродными формациями создаётся далеко не всегда. Солёносные формации — это литологически очень сложно построенные толщи мощностью в сотни и даже в тысячи метров, сложенные как собственно хомогенными, так карбонатными и терригенными породами. Последние часто залегают среди преобладающих по мощности солей в виде отдельных прослоев и линз.

На протяжении геологически длительного времени в литологически неоднородных солёносных формациях между породами и рассолами протекали ионообменные взаимодействия (процессы метаморфизации), ведущие к изменению состава как рассолов, так и самих пород. Именно в результате протекавших непосредственно в солёносных формациях ионообменных реакций между магнием (частично натрием) жидкой фазы и кальцием карбонатных и терригенных пород образовались рассолы *Cl-Ca* типа в Ангари-Ленском бассейне, на Верхнекамском (Соликамская депрессия Предуралья) и Старобинском (Днепровский бассейн) месторождениях солей:

Ангари-Ленский бассейн (E_1) —

$$Br\ 8800\ M\ 510,4 \frac{Cl\ 98,6\ Br\ 1,2\ HCO_3\ 0,2}{Ca\ 79,0\ Mg\ 15,7\ K\ 3,1\ Na\ 2,2},$$

Верхнекамское месторождение калийных солей (P_1) —

$$Br\ 17500\ M\ 418,5 \frac{Cl\ 97,4\ Br\ 2,6}{Mg\ 57,9\ Ca\ 25,0\ Na\ 9,2\ K\ 7,9},$$

Старобинское месторождение солей (D_3) —

$$Br\ 2600\ M\ 413,4 \frac{Cl\ 99,2\ SO_4\ 0,4\ Br\ 0,4}{Ca\ 62,2\ Mg\ 24,3\ Na\ 8,1\ K\ 5,5}.$$

Обращают на себя внимание очень высокие концентрации брома во внутрисолевых рассолах Верхнекамского месторождения солей (Соликам-

ская депрессия), в два раза превышающие его концентрацию в маточной рапе завершающих фаз галогенеза. Этот избыток брома может быть связан с процессами перекристаллизации солей, деструкцией органики и другими процессами, сопровождающимися переходом брома из пород в рассолы.

В метаморфизации рассолов из *Cl-Mg* типа в *Cl-Ca* особенно важное значение имели процессы доломитизации в карбонатных и альбитизации в терригенных осадках (см. главу 5).

В то же время на соляных месторождениях Илецком (Прикаспийский бассейн) и Стебникском (Предкарпатье), в Северо-Каспийском бассейне и др. сохранились первичные, геохимически слабоизменённые *Cl-Mg* рассолы:

$$\text{Илецкое месторождение солей } (P_1) — Br\ 12300\ M\ 473 \frac{Cl\ 97\ Br\ 2\ SO_4\ 1}{Mg\ 94\ (Na + K)\ 6},$$

$$\text{Стебникское месторождение солей } (N_1) — M\ 405,4 \frac{Cl\ 91,1\ SO_4\ 8,9}{Mg\ 84,6\ Na\ 10,3\ K\ 5,1},$$

$$\text{Северо-Каспийский бассейн } (P_1) — Br\ 8500\ M\ 438 \frac{Cl\ 98,6\ Br\ 1,2\ HCO_3\ 0,2}{Mg\ 97,7\ Ca\ 1,3\ Na\ 0,9\ K\ 0,1}.$$

Итак, геохимические особенности меж- и внутрисолевых рассолов зависят, с одной стороны, от стадии галогенеза, определяющей первоначальный состав и *M* погребённой в солях маточной рапы, а с другой — от литологии и возраста соленосных формаций, контролирующих эпигенетические межфазовые взаимодействия в системе «рассол — порода».

Уменьшение концентрации сульфатов в подземных рассолах по сравнению с рассолами солеродных бассейнов, судя по всему, объясняется процессами биохимической сульфатредукции, протекавшими в подземной гидросфере при участии сульфатизированных пород, УВ и сульфатвосстанавливающих бактерий.

В соленосных рассолоносных формациях создаются очень высокие пластовые давления (десятки МПа), значительно превышающие гидростатические. Коэффициент аномальности ($K_{ан} = P_{пл}/P_{гидр}$) достигает 1,5–2,5. При вскрытии межсолевых рассолов скважины часто сильно фонтанируют, но со временем напоры и дебиты вод быстро снижаются по причине небольшой мощности, слабой проницаемости и изолированности коллекторов, а следовательно, ограниченных запасов заключённых в них рассолов.

Возвращаясь к зрелому эвапоритовому бассейну с заполнявшей его маточной рапой, следует указать, что дальнейшая судьба основной массы солеродных *Cl-Mg* (*Na-Mg*) рассолов связана с процессами их плотностной (концентрационной) конвекции из эвапоритовых бассейнов и с последующими процессами метаморфизации в системе «рассол — терригенно-карбонатные породы».

4.4. Обменно-адсорбционные свойства глубокозалегающих пород. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

Для выяснения роли обменно-адсорбционных процессов в формировании *Cl-Na-Ca* рассолов выполнено исследование ПК терригенных пород восточной части Волго-Уральского бассейна, залегающих в интервале глубин 293–4944 м. Всего изучено 250 проб аргиллитов, алевролитов и песчаников раннепермского, каменноугольного, девонского, силурийского и позднепротерозойского возраста из керна нефтяных скважин, пробуренных в пределах различных тектонических элементов Волго-Уральской антеклизы и Предуральского прогиба. Подготовка проб к анализу и собственно определение состава поглощённых катионов выполнены с использованием тех же методических приёмов, что и в случае верхнепермских отложений (см. гл. 2).

Минералогический анализ аргиллитов палеозоя и позднего протерозоя показал, что им свойственен гидрослюдистый и смешаннослойный (монтмориллонит-гидрослюдистый) состав. На глубинах >2–3 км наблюдается существенная хлоритизация и серпентинизация глинистого вещества. Отдельные маломощные прослои аргиллитов каолинового типа встречаются в терригенных толщах девона и нижнего карбона. Песчаники по составу кварцевые и полевошпатово-кварцевые с кварцевым и глинистым (гидрослюдистым, иногда каолиновым) цементом. Содержание пелитовой фракции в них, играющей главную роль в формировании обменно-адсорбционных свойств пород, колеблется от 1 до 30%.

Учитывая особенности вертикальной гидрогеохимической зональности осадочного чехла, в частности рост с глубиной *M* и метаморфизации рассолов (концентрации $CaCl_2$), целесообразно рассмотреть полученные аналитические данные для отдельных стратиграфических комплексов.

Из исследуемых толщ наиболее близко к поверхности залегают нижнепермские (ассельско-кунгурские) карбонатно-терригенные отложения в Юрюзано-Сылвинской депрессии Предуральского прогиба, заключающиеся на глубине 550–1100 м *Cl-Na* слабометаморфизованные рассолы с *M* 30–116 г/л. Ёмкость обмена пород на глубине 293–609 м составляет для аргиллитов 11,2–17,5, песчаников 3,8–14,9 ммоль/100 г (см. табл. 4.4, №№ 1–3). Обменные катионы представлены в основном кальцием (85,9–96,8%). Адсорбированный магний, как правило, отсутствует. Коэффициент $rCa/(rNa+rK)$ изменяется в пределах 6,1–30,4.

Среднекаменноугольные отложения (каширский и верейский горизонты) опробованы на глубинах от 850–1050 м в Бирской впадине до 1300–1925 м — в Юрюзано-Сылвинской. Они содержат рассолы с *M*

200–240 г/л, в первом случае $Cl-Na$ (Ca^{2+} до 15–17%), во втором — $Cl-Ca-Na$ (Ca^{2+} до 30%) состава.

Ёмкость ПК аргиллитов изменяется от 5,8 до 23,6 ммоль/100 г (табл. 4.6, № 4–11). Среди поглощённых катионов во всех пробах преобладает кальций (69–96%), а натрий, калий и магний обычно находятся примерно в равных количествах (рис. 4.3). Величина отношения $rCa/(rNa+rK)$ достигает 15–25 и лишь в отдельных случаях снижается до 4,4–2,2. Состав ПК песчаников (№№ 12, 13) натриево-кальциевый и кальциевый, ёмкость ПК и коэффициент $rCa/(rNa+rK)$ низкие, соответственно 2,33–3,55 ммоль/100 г и 3–5 ммоль/100 г.

Таблица 4.6

**СОСТАВ ПОГЛОЩЁННОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЕОЗОЙСКИХ
И ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОД**

№№ проб	Нефтеразведочная площадь, глубина отбора пробы, м	Порода, возраст	Поглощённые катионы, мг/100г, ммоль/100г, %-моль				Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa}{rNa+rK}$
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Муслумовская, 310	Аргиллит, P_1	340,9	—	4,14	14,82	17,57	30,4
			17,01	—	0,18	0,38		
			96,8	—	1,0	2,2		
2	Яныбаевская, 700	Аргиллит, P_1	209,2	—	11,96	9,36	11,12	13,7
			10,44	—	0,52	0,24		
			93,2	—	4,6	2,1		
3	Белокатайская, 1270	Песчаник, P_1	175,4	—	14,26	10,92	9,65	9,7
			8,75	—	0,62	0,28		
			90,7	—	6,4	2,9		
4	Новохазинская, 878,5	Аргиллит, C_2	382,0	6,0	48,3	74,1	23,6	4,8
			19,1	0,5	2,1	1,9		
			80,9	2,1	8,9	8,1		
5	Новохазинская, 890	Аргиллит, C_2	363,0	3,0	18,4	27,3	19,9	12,1
			18,15	0,25	0,8	0,7		
			91,2	1,3	4,0	3,5		
6	Новохазинская, 1039	Аргиллит, C_2	357,0	12,1	18,4	27,3	20,35	11,9
			17,85	1,0	0,8	0,7		
			87,8	4,9	3,9	3,4		
7	Новохазинская, 1045	Аргиллит, C_2	195,0	12,1	18,4	35,1	12,45	5,7
			9,75	1,0	0,8	0,9		
			78,3	8,0	6,4	7,2		
8	Новохазинская, 1095	Аргиллит, C_2	333,0	18,1	29,9	50,7	20,15	6,4
			16,65	1,5	1,3	1,3		
			82,6	7,4	6,5	6,5		

Таблица 4.6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	Кызылбаевская, 1330	Аргиллит, C ₂	227,9 11,37 96,2	— — —	7,82 0,34 2,9	4,29 0,11 0,9	11,82	25,3
10	Муслюмовская, 1580	Аргиллит, C ₂	246,3 12,29 92,3	— — —	13,11 0,57 4,3	17,55 0,45 3,4	13,31	12,0
11	Апатовская, 1925	Аргиллит, C ₂	340,7 17,0 91,8	3,0 0,25 1,3	18,5 0,80 4,3	18,9 0,48 2,6	18,53	13,3
12	Кызылбаевская, 1250	Песчаник, C ₂	35,0 1,75 75,1	— — —	7,4 0,32 13,7	10,33 0,26 11,12	2,33	3,0
13	Мюслюмовская, 1450	Песчаник, C ₂	55,0 2,75 77,5	3,0 0,25 7,0	7,4 0,32 9,0	9,0 0,25 6,5	3,55	5,0
14	Калегинская, 1371	Аргиллит, C ₁	56,51 2,82 40,1	30,4 2,5 36,5	18,17 0,79 11,2	36,27 0,93 13,2	7,04	1,6
15	Тарказинская, 1510	Аргиллит, C ₁	16,23 0,81 10,2	79,04 6,5 82,0	11,73 0,51 6,4	4,29 0,11 1,4	7,93	1,3
16	Серафимовская, 673	Аргиллит, C ₁	90,18 4,5 65,3	— — —	32,2 1,4 20,3	38,61 0,99 14,4	6,89	1,9
17	Кузылбаевская, 2020	Аргиллит, C ₁	171,8 8,59 91,6	3,0 0,25 2,7	7,8 0,33 3,5	8,3 0,21 2,2	9,38	15,9
18	Туймазинская, 1125	Алевролит, C ₁	116,2 5,8 94,3	— — —	6,44 0,28 4,6	2,73 0,07 1,14	6,15	16,6
19	Арланская, 1280,5	Алевролит, C ₁	49,9 2,49 46,7	— — —	43,93 1,91 25,8	33,73 0,93 17,5	5,33	0,9
20	Кувашская, 1360	Алевролит, C ₁	48,9 2,44 46,4	18,24 1,5 28,5	17,71 0,77 14,6	21,45 0,55 10,5	5,26	1,9
21	Туймазинская, 1282	Песчаник, C ₁	5,41 0,27 81,8	— — —	0,92 0,04 12,1	0,78 0,02 6,1	0,33	4,5
22	Николоберезовская, 1350	Песчаник, C ₁	25,85 1,29 49,6	— — —	5,61 0,28 10,8	40,17 1,03 39,6	2,60	1,5

Таблица 4.6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	Новохазинская, 1490	Песчаник, C_1	15,0 0,75 50,0	3,0 0,25 16,7	6,9 0,3 20,0	7,8 0,2 13,3	1,5	1,5
24	Наратовская, 1504	Песчаник, C_1	10,0 0,5 55,6	— — —	6,9 0,3 33,3	3,9 0,1 11,1	0,9	1,3
25	Кызылбаевская, 2110	Аргиллит, D_3	80,0 4,0 45,8	3,0 0,25 2,9	51,8 2,25 25,7	87,39 2,24 25,6	8,74	0,9
26	Кызылбаевская, 2150	Песчаник, D_3	10,0 0,5 10,6	18,2 1,5 31,8	59,2 2,57 54,6	5,52 0,14 3,0	4,71	0,2
27	Новохазинская, 1853,5	Аргиллит, D_2	69,0 3,45 75,0	3,0 0,25 5,4	11,5 0,5 10,9	15,6 0,4 8,7	4,6	3,8
28	Сергеевская, 2051	Аргиллит, D_2	50,0 2,5 37,6	33,4 2,75 41,4	13,8 0,6 9,0	81,2 0,8 12,0	6,65	1,8
29	Новохазинская, 1832	Песчаник, D_2	— — —	— — —	6,9 0,3 75,0	3,9 0,1 25,0	0,4	0,0
30	Муслюмовская, 2590	Аргиллит, S	80,0 4,0 62,1	6,0 0,5 7,8	9,7 0,42 6,5	59,3 1,52 23,6	6,44	2,1
31	Муслюмовская, 2700	Аргиллит, S	75,0 3,75 85,0	— — —	7,7 0,34 7,7	12,6 0,32 7,8	4,41	5,9
32	Кызылбаевская, 2600	Песчаник, S	80,0 4,0 76,0	9,1 0,75 14,3	7,5 0,32 6,1	7,72 0,19 3,6	5,26	7,8
33	Муслюмовская, 2620	Песчаник, S	10,0 0,5 39,7	3,0 0,25 19,8	7,4 0,32 25,4	7,5 0,19 15,1	1,26	1,0
34	Апатовская, 3351	Аргиллит, PR_2	5,0 0,25 8,7	— — —	29,6 1,28 44,1	53,3 1,37 47,2	2,9	0,1
35	Кушкульская, 1690	Аргиллит, PR_2	85,0 4,25 3,6	— — —	14,3 0,62 10,7	35,5 0,91 15,7	5,78	2,8
36	Кушкульская, 1785	Песчаник, PR_2	0,0 3,0 7,4	3,0 0,25 6,4	9,7 0,42 10,8	8,3 0,21 5,4	3,88	4,8

Таблица 4.6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	Кушкульская, 1955	Песчаник, PR_2	5,0 6,25 88,7	3,0 0,25 3,5	9,0 0,39 5,5	6,1 0,16 2,3	7,05	11,4
38	Кушкульская, 4693	Аргиллит, PR_2	7,4 1,37 8,7	— — —	14,9 0,65 18,4	59,3 1,52 42,9	3,54	0,6
39	Аслюкульская, 2345	Алевролит, PR_2	64,74 3,48 73,7	— — —	18,63 0,81 17,2	16,77 0,43 9,11	4,72	2,8
40	Аслюкульская, 2734,6	Песчаник, PR_2	65,93 3,29 78,5	— — —	14,37 0,62 14,8	10,87 0,28 6,7	4,19	3,66
41	Аслюкульская, 3392	Песчаник, PR_2	5,01 0,25 12,4	— — —	37,03 1,61 79,7	6,24 0,16 7,9	2,02	0,14
42	Аслюкульская, 3619	Алевролит, PR_2	40,08 2,0 23,6	54,6 4,49 53,0	37,03 1,61 19,1	14,04 0,36 4,3	8,46	1,0
43	Аслюкульская, 4265	Песчаник, PR_2	5,61 0,28 4,6	— — —	33,81 1,47 77,0	6,24 0,16 8,4	1,91	0,17

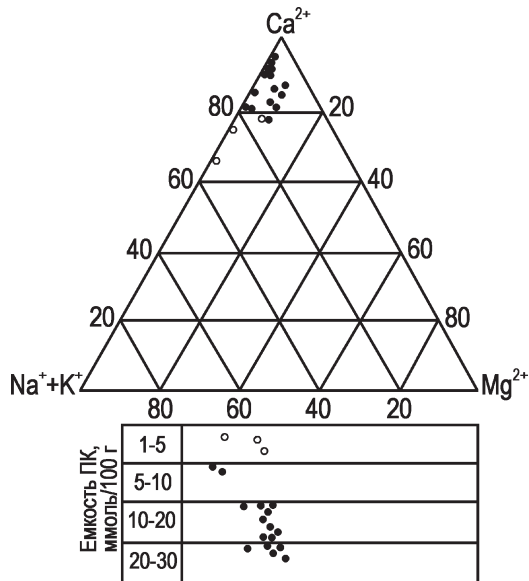


Рис. 4.3. Состав ПК среднекаменноугольных пород

Затитые кружки — аргиллиты, незатитые — песчаники

Обменно-адсорбционные свойства терригенной толщи нижнего карбона (радаевский и бобриковский горизонты) изучены главным образом по керну скважин Верхне-Камской и Бирской впадин, а также Татарского свода. В интервале отбора образцов (1121–1673 м) залегают *Cl-Na* рассолы ($Ca^{2+} < 10\text{--}15\%$) с M 250–270 г/л. Ёмкость поглощения аргиллитов и алевролитов, как правило, составляет 5–15 ммоль/100 г (см. табл. 4.4, №№ 14–20) при крайних значениях 0,8 и 24,1 ммоль/100 г. Для песчаников она обычно не превышает 5–6 ммоль/100 г (№№ 21–24). В отличие от среднекаменноугольных отложений, ПК пород нижнего карбона более разнообразен (рис. 4.4). Наряду с пробами, в которых преобладает адсорбированный кальций, часто встречаются кальциево-натриевый, магниевый и смешанный типы ПК. В соответствии с этим величина $rCa/(rNa+rK)$ испытывает значительные колебания (0,3–51,4).

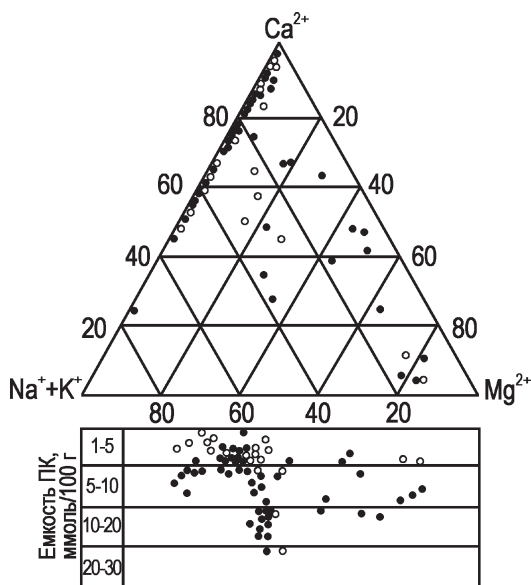


Рис. 4.4. Состав ПК нижнекаменноугольных пород

Условные обозначения см. на рис. 4.3

Характерно, что главные обменные катионы аргиллитов, за очень редким исключением, представлены кальцием, тогда как песчаники часто в значительных количествах (до 30–50%) содержат адсорбированные натрий и калий. Судя по имеющимся данным, эта закономерность свойственна и нижнекаменноугольным месторождениям Предуральского прогиба (Кызылбаевская, Муслумовская площади). Ёмкость обмена аргиллитов здесь достигает 15,4–19,4 ммоль/100 г.

Ещё более низкую ёмкость ПК имеют терригенные породы девона и силура, залегающие на глубине 1,8–2,7 км и содержащие высокометаморфизованные рассолы (Ca^{2+} до 30–40%) с M 250–280 г/л. Для аргиллитов она составляет 3,2–15,4, обычно 7–9 ммоль/100 г (см. табл. 4.4, №№ 25–28, 30, 31), песчаников — 0,4–5,26 ммоль/100 г (№№ 29, 32, 33). В первых среди обменных катионов в преобладающем большинстве проб доминирует кальций (до 85–95%), а во вторых — кальций (до 76%) или натрий и калий (до 58–100%; рис. 4.5). Отношение $rCa/(rNa+rK)$ изменяется от 0 до 23,9; минимальные значения его (0,5) свойственны песчаникам.

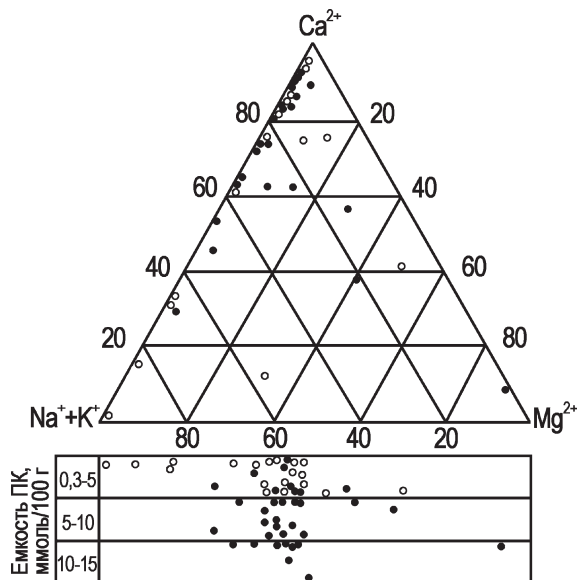


Рис. 4.5. Состав ПК девонских и силурийских пород

Условные обозначения см. на рис. 4.3

Позднепротерозойские (рифейско-вендские) породы, залегающие в нижней части осадочного чехла (на глубине >1,6–2,6 км), имеют ряд характерных особенностей ПК (рис. 4.6; см. табл. 4.4, №№ 34–43). Аргиллиты протерозоя, в отличие от таковых нижнего карбона и девона, за редким исключением, не содержат обменный магний, вместе с тем во многих пробах в значительных количествах (до 43–64%) обнаруживается калий (№№ 34, 35, 38). Содержание кальция и величина отношения $rCa/(rNa+rK)$ сильно колеблется — соответственно в пределах 8,7–73,6 и 0,1–4,8%. Ёмкость обмена породы 2,9–16,3, обычно 5–8 ммоль/100 г.

В ПК большинства проб протерозойских песчаников преобладают кальций (до 95%) и натрий (до 80%). Содержание калия — 2–8%, магния

в некоторых пробах достигает 70–87% (обычно он отсутствует). В связи с этим величина коэффициента $rCa/(rNa+rK)$ испытывает сильные колебания (0,1–39,5) при ёмкости обмена от 1 до 5–7 ммоль/100 г.

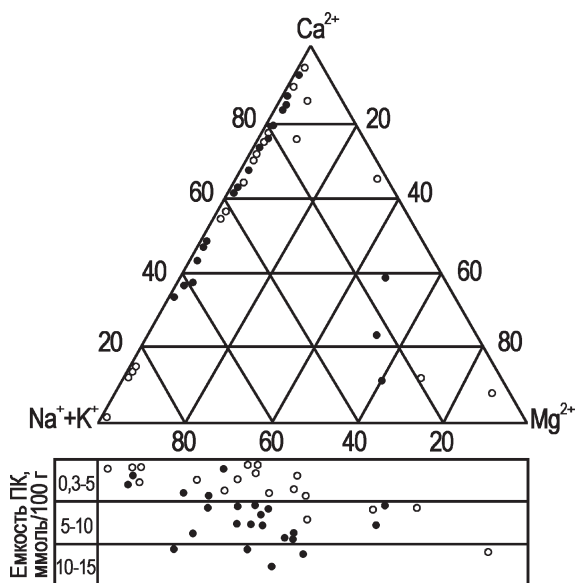
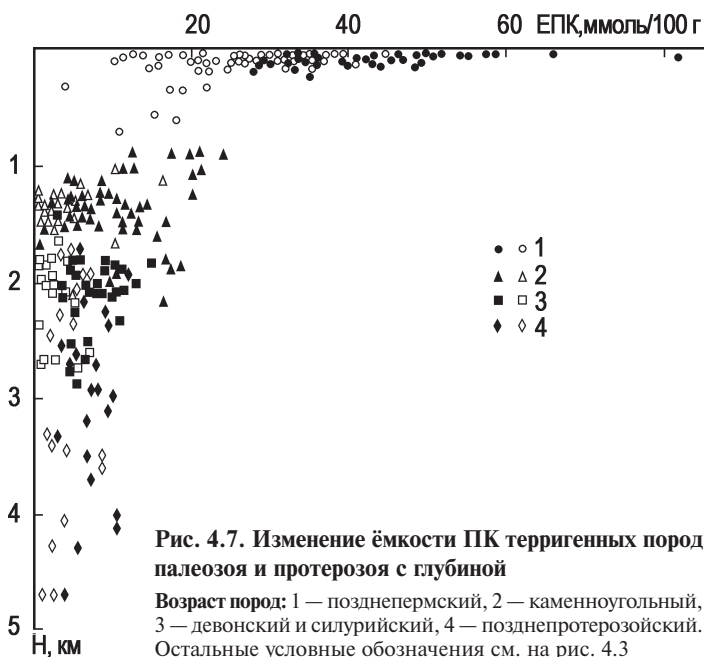


Рис. 4.6. Состав ПК верхнепротерозойских пород

Условные обозначения см. на рис. 4.3

Таким образом, результаты выполненных экспериментальных исследований показали в целом низкие обменно-адсорбционные свойства терригенных рассолоносных толщ палеозоя и верхнего протерозоя. Причём с погружением терригенных осадков из зоны гипергенеза в зону катагенеза на глубину >1000–1500 м, сопровождающимся их уплотнением и литификацией, и далее — в зону метагенеза на глубину 3–5 км, ёмкость ПК, являющаяся мером реакционной способности пород, закономерно уменьшается (рис. 4.7). Если для неглубоко-залегающих верхнепермских отложений она достигает 70–100 ммоль/100 г, то для нижнепермских и среднекаменноугольных не превышает 20–25, нижнекаменноугольных — 10–15, девонских, силурийских и верхнепротерозойских — 5–10 ммоль/100 г. Обобщённые данные приведены на рисунке 4.8.

Ёмкость обмена аргиллитов много (до 5 раз) выше, чем песчаников. Особенно велики различия в поглонительной способности пород в зонах гипергенеза и протокатагенеза (до глубины 1000 м), в зоне мезо- и апокатагенеза они не столь существенны. Несомненно, низкая ёмкость ПК глубокозалегающих терригенных пород связана как со структурными

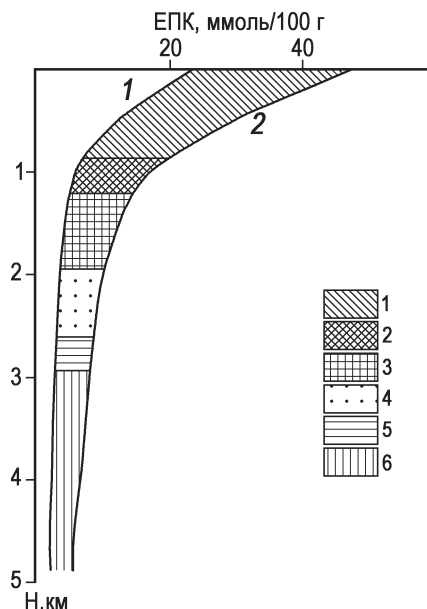


и минералогическими особенностями их глинистой фракции, представленной алюмосиликатами групп гидрослюд, каолинита и хлорита, так и с физико-химическими особенностями зоны катагенеза. Большая роль при этом принадлежит $РТ$ и $pH-Eh$ параметрам, а также геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их из обменного состояния в необменное, т. е. подавление обменно-адсорбционных процессов, на что обращалось внимание в работах Е.В. Посохова, К.В. Филатова, Л.Н. Капченко и др. Кроме того, в зоне катагенеза обменно-адсорбционные процессы между рассолами и породами подавляются кислой средой. Вхождению в ПК катионов раствора препятствует ион водорода, обладающий наиболее высокой энергией поглощения и прочно закрепляющийся на обменных позициях.

Состав поглощённых катионов, как было показано выше, в определённой степени зависит от литологии пород. Так, в ПК палеозойских аргиллитов, как правило, решительно преобладают кальций и магний, что, вероятно, свидетельствует об их континентальном происхождении. Сохранность от десорбции сингенетичных глинистым породам обменных катионов обеспечивается их низкой поровой водопроницаемостью. ПК песчаников имеет более пёстрый состав, что объясняется как палеогидрогеохимическими условиями осадконакопления, так и последующими процессами катионного обмена с рассолами различного состава. ПК ар-

Рис. 4.8. Обобщённая зависимость ёмкости ПК песчаников (кривая 1) и аргиллитов (кривая 2) от глубины их залегания [Попов, Носарева, 2009]

Возраст пород: 1 — пермский, 2 — среднекаменноугольный, 3 — раннекаменноугольный, 4 — девонский, 5 — силурийский, 6 — позд-
непротерозойский



гиллитов протерозоя, как указывалось, часто обогащён калием.

Соотношения между обменными ионами ПК терригенных пород различных стратиграфических подразделений в зонах гипергенеза, катагенеза и метagenеза в других седиментационных бассейнах могут быть иными и определяться историей их геологического развития, включающей как условия осадконакопления, так и последующие эпигенетические изменения под влиянием современной и древней инфильтрации, гравитационно-рассольных, элизионных и прочих процессов.

Необходимо также иметь в виду, что в экспериментальных работах авторов пробы терригенных пород измельчались, поэтому полученные значения их ёмкостных свойств не вполне адекватно отражают природную обстановку и являются несколько завышенными. Это касается в первую очередь аргиллитов палеозоя, аргиллитов, глинистых сланцев и песчаников верхнего протерозоя со свойственным им трещинным типом водопроницаемости. Следует полагать, что в условиях ненарушенных структурных связей при миграции рассолов по трещинам сильно литифицированных пород ёмкость поглощения их будет меньше той, которая была получена экспериментальным путём.

Необходимо также иметь в виду, что в экспериментальных работах авторов пробы терригенных пород измельчались, поэтому полученные значения их ёмкостных свойств не вполне адекватно отражают природную обстановку и являются несколько завышенными. Это касается в первую очередь аргиллитов палеозоя, аргиллитов, глинистых сланцев и песчаников верхнего протерозоя со свойственным им трещинным типом водопроницаемости. Следует полагать, что в условиях ненарушенных структурных связей при миграции рассолов по трещинам сильно литифицированных пород ёмкость поглощения их будет меньше той, которая была получена экспериментальным путём.

Важно подчеркнуть существенные различия в катионном составе ПК пород и контактирующих с ними рассолов. Адсорбированные терригенными глинистыми породами основания по составу значительно более разнообразны, чем главные катионы рассолов. Не наблюдается чёткой зависимости степени их метаморфизации от концентрации поглощённого кальция и общей ёмкости обмена. Среди равновесных с исследуемыми породами рассолов нет аналогов магниевому и кальциевому типам ПК. Эти и ряд других обстоятельств говорят явно не в пользу обменно-адсорбционной природы рассолов Cl-Ca типа.

Как показали расчёты и графо-аналитические данные, если на глубине 2 км 5–20% гидратированных катионов могут иметь адсорбционную

природу, то на глубине 5 км доля обменных ионов в катионном составе рассолов составит <2–5%. В этом отношении показателен следующий пример. Допустим, в породе с пустотностью 20%, содержащую 5 ммоль/100 г обменного кальция, поступает *Cl-Na* рассол с *M* 250 г/л. При полной замене кальция ПК на натрий раствора в нём появится кальций в количестве около 5%, что вызовет уменьшение коэффициента rNa/rCl от 1,0 до 0,96. Как видно, метаморфизирующий эффект обменной реакции при заданных условиях (типичных для Волго-Уральского и многих других осадочных бассейнов) крайне низкий.

Поскольку запасы обменного кальция в результате катионного обмена будут исчерпаны, а источники образования новых коллоидов в глубоко-залегающих горизонтах отсутствуют, при повторных внедрениях в эти породы инфильтрационных рассолов (что само по себе с гидрогеодинамических позиций маловероятно) их метаморфизация (содержание $CaCl_2$) будет неуклонно снижаться.

Подобные же расчёты, выполненные Л.Н. Капченко [1972], показали, что в статических условиях высококонцентрированные рассолы (500–600 г/л) ионообменным путём нельзя метаморфизовать более чем на несколько процентов по кальцию и получить величину отношения $rNa/rCl < 0,9$. При десятикратной же смене в пласте рассолов поглощённого кальция может хватить для снижения отношения rNa/rCl от 1,0 до 0,99.

Принимая во внимание эти данные, становится понятным иногда повышенное (на 2–5%) содержание кальция в рассолах слабопроницаемых глинистых толщ палеозоя Волго-Уральского бассейна (средний девон, нижний и средний карбон) по сравнению с рассолами более проницаемых песчаных и карбонатных отложений.

Расчётные данные хорошо согласуются с результатами проведённых экспериментальных исследований по метаморфизации рассолов различного состава с терригенными породами палеозоя. Суть их заключалась в приготовлении и анализе многофазовых рассольных вытяжек из измельчённых и предварительно отмытых от легкорастворимых солей свежих навесок пород с соотношением твёрдой и жидкой фаз 1:2. Время опыта составляло 30 мин. В качестве жидкой фазы использовались три типа рассолов, два из которых искусственно приготовленные, а третий природный:

$$1 - M \frac{100}{75} \frac{Cl}{Na}, 2 - M \frac{200}{100} \frac{Cl}{Na}, 3 - M \frac{240}{81} \frac{Cl}{Ca + 16 Mg + 4}.$$

Взаимодействующие с ними пробы аргиллитов были отобраны из керна нефтяных скважин с глубины 1095 м из верейского горизонта среднего карбона (C_2vr), с глубины 1429 м из визейского яруса нижнего карбона (C_1v) и с глубины 1854 м из эйфельского яруса среднего девона (D_2e). Ёмкость ПК пород составила 3,7–10,4 ммоль/100 г, среди адсорбированных ионов преобладает кальций (49–90%), $rCa/(rNa+rK)$ 3,7–10.

Всего проведено 7 опытов по взаимодействию различных пород и рассолов, в каждом из которых выполнено по 5 последовательных вытяжек из свежих навесок аргиллитов. После каждой вытяжки исследовался как химический состав жидкой фазы, так и ПК твёрдой. Обменно-адсорбционные свойства исходных пород и образцов после взаимодействия с рассолами исследовались путём обработки 1*N* раствором NH_4Cl .

Основной вывод, полученный в результате экспериментов, заключается в том, что заметного накопления кальция в растворе не происходит (рис. 4.9). В бескальциевых натриево-магниевом (1) и натриевом (2) рассолах концентрация кальция в заключительных вытяжках составила всего 0,3–1,8 г/л (0,4–6,4%). В опыте же с более крепким кальциево-натриевым (3) рассолом содержание кальция вообще не увеличилось. Не претерпел изменений и состав ПК участвовавших в реакциях пород.

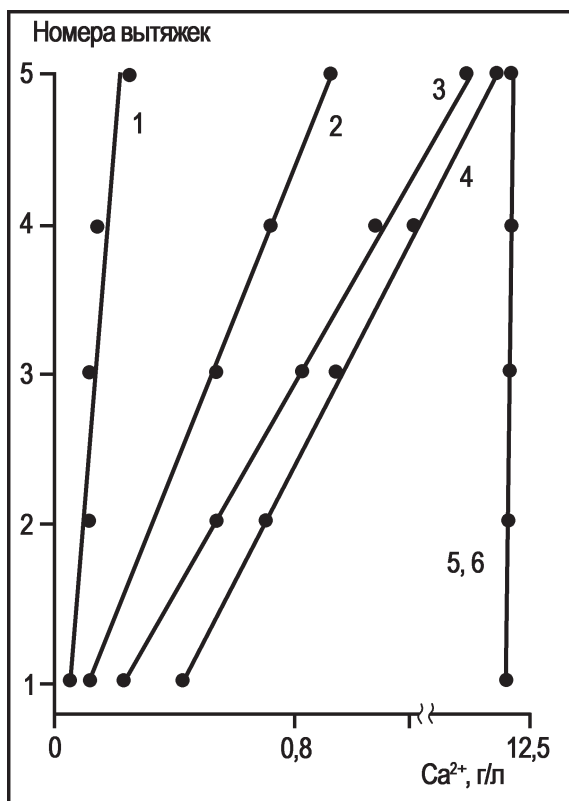


Рис. 4.9. Поведение кальция в модельных растворах

1–6 — опыты по взаимодействию: 1 — *Cl-Na* рассола с аргиллитом C_2 ; 2 — *Cl-Na* рассола с аргиллитом C_1 ; 3 — *Cl-Na* рассола с аргиллитом D_2 ; 4 — *Cl-Mg* рассола с аргиллитом C_2 ; 5, 6 — *Cl-Ca-Na* рассола с аргиллитами C_2 и C_1

В Волго-Уральском и других седиментационных бассейнах с галогенными формациями содержание кальция в крепких рассолах достигает 30–50% и более (20–70 г/л). Как показали расчёты, для образования таких метаморфизованных рассолов путём катионного обмена необходимо, чтобы ёмкость ПК терригенного коллектора, насыщенного обменным кальцием, была $>50\text{--}70$ ммоль/100 г. Породы со столь высокими обменно-адсорбционными свойствами не встречаются в зоне катагенеза осадочных бассейнов. Следовательно, условия для образования крепких *Cl*-*Ca* рассолов в результате обменной адсорбции крайне неблагоприятны.

С глубиной гидрогеохимическая роль обменно-адсорбционных процессов неизбежно снижается, поскольку происходит не только десятикратное падение адсорбционной активности пород (от 50–80 до 1–5 ммоль/100 г), но и одновременное увеличение (в 10–20 раз) М подземных вод. В этих условиях из ПК в рассолы может перейти катионов $<0,2\text{--}0,5$ ммоль/л, что несравнимо меньше их концентрации в гидратированном состоянии — 3–5 ммоль/л. Поэтому, если на глубине до 2000 м 5–10% гидратированных катионов ещё может иметь адсорбционную природу, то на глубине 3000–5000 м доля обменных ионов в катионном составе рассолов не превысит 1–3%.

На рисунке 4.10 показана типичная для осадочных бассейнов с соленосными формациями литолого-гидрогеохимическая ситуация, при которой концентрация катионов в подземных водах растёт от долей до 5 ммоль/л (кривая 1). Параллельно происходит уменьшение пористости n и ёмкости ПК пород соответственно от 0,3 и 30 ммоль/100 г у поверхности до 0,1 и 1 ммоль/100 г на глубине 5 км. Вследствие этого количество катионов, которое потенциально может поступить из ПК в рассолы, снижается с 1,0–1,8 до 0,05–0,1 ммоль/л.

Как видно, на глубине 800 м находится узловая точка, в которой пересекаются кривые поведения гидратированных и адсорбированных катионов. Учитывая некоторые вариации величин n и ёмкости ПК, узловая точка не имеет жёстко фиксированного положения и может располагаться в интервале 700–1000 м. В вышележащих горизонтах ёмкости

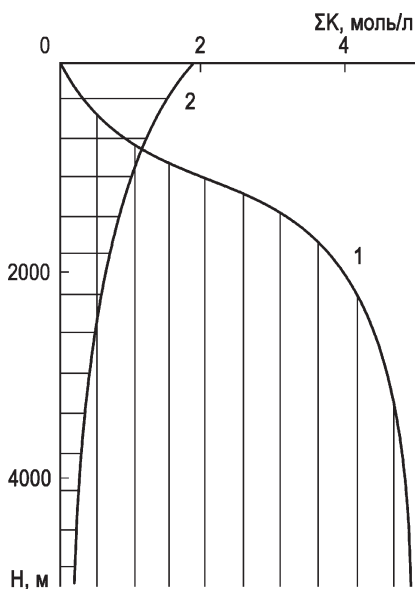


Рис. 4.10. Изменение с глубиной концентрации гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, вытесняемых из ПК в подземные воды (кривая 2)

ПК пород вполне достаточно для полной метаморфизации слабых рассолов ($M < 50$ г/л). На больших глубинах масса адсорбированных катионов, которые могут быть потенциально вытеснены из ПК в подземные воды, не может обеспечить формирование катионного состава не только рассолов, но и солёных вод. Следовательно, обменно-адсорбционные процессы между водой и терригенными породами не могут оказать существенного метаморфизирующего воздействия на состав глубокозалегающих рассольных вод, тем более, если учесть крайне ограниченное распространение этих пород в палеозое и ничтожно малые ёмкостные свойства каверново-трещинных карбонатных сред, которые, как указывалось, составляют до 90% палеозойского разреза.

ОБМЕННО-АБСОРБЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЗОНЕ КАТАГЕНЕЗА

5.1. Основные положения обменно-абсорбционной концепции формирования рассолов

В существующих *PT*-условиях зоны катагенеза древних эпикарельских платформ, сложенной литифицированными палеозойскими породами, наиболее важными в литолого-гидрогеохимическом отношении процессами, ведущими к образованию седиментогенных *Cl-Ca-Na* рассолов, по заключению многих специалистов в области гидрогеохимии и литологии, являются процессы доломитизации и гидролиза силикатов, протекающие соответственно в карбонатных и терригенных породах.

В соответствии с классическими представлениями в области литогенеза, доломиты ($\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$) образуются двояким путём:

1) в результате химического осаждения из вод талассогенных бассейнов повышенной солёности;

2) в результате процессов вторичной доломитизации известняков.

В первом случае накапливаются первично-осадочные доломиты, иначе называемые сингенетическими, первичными хемогенными, седиментационными или протодоломитом. Согласно основным положениям теории галогенеза (Н.С. Курнаков, Я.Г. Вант-Гофф, М.Г. Валяшко, М.А. Жарков и др.) хемогенные доломиты отлагаются из морской воды на начальной стадии её испарительного концентрирования ($M = 72\text{--}85$ г/л). Они больше всего распространены среди древних (палеозойских и позднепротерозойских) карбонатных эвапоритовых формаций. Характеризуются равномерно микрозернистой структурой и залегают в виде довольно выдержанных пластов. Содержание магния в хемогенных доломитах составляет 13,2%.

Вторичная доломитизация известняков представляет собой процесс обогащения карбонатом магния известкового вещества за счёт метасоматического избирательного замещения в нём части CaCO_3 на MgCO_3 . В зависимости от природных обстановок протекания этого процесса выделяются

два типа вторичных доломитов — осадочно-метасоматического и гидротермально-метасоматического происхождения. Гидротермальный метасоматоз не характерен для осадочного чехла древних платформ, вследствие особенностей истории их геологического развития в фанерозое. Напротив, метасоматоз в карбонатных толщах осадочных бассейнов, происходящий без участия горячих гидротермальных растворов, в условиях нормального теплового поля, не нарушенного процессами магматизма и метаморфизма, — это широко развитый в природе процесс, протекающий на разных стадиях литогенеза. По этому признаку выделяются две разновидности метасоматических доломитов.

Ранней стадии литогенеза свойственны процессы первичной диагенетической доломитизации карбонатных (кремнисто-карбонатных) иловых новообразований под влиянием морских вод, содержащих в современных бассейнах нормальной солёности (M 36 г/л) 18% магния в виде хлоридных солей $MgCl_2$ (13%) и $MgSO_4$ (5%). В результате диагенетических процессов образуется мелко- и тонкозернистая разновидность пластовых доломитов с зёрнами размером 0,05–0,01 мм и меньше. В ходе седиментации поровое пространство рыхлого карбонатного осадка сильно сокращается за счёт механического уплотнения под влиянием геостатического давления. Поэтому *первичная диагенетическая доломитизация не имеет существенного значения для формирования коллекторских свойств карбонатных пород*. Следует также отметить, что формирование пористости в диагенетических доломитах зависит также и от вещественного состава известкового ила, наличия в нём глинистого и песчано-алевритового материала. Эти примеси отрицательно влияют как на сам процесс доломитизации, так и на образование пустотного пространства осадка.

Процессы вторичной эпигенетической доломитизации наиболее интенсивно протекают на стадии катагенеза в уже литифицированной карбонатной породе с жёсткими связями при её погружении на глубину до 2–3 км и более в область повышенных T и P . Они вызваны действием обогащённых магнием солёных и рассольных вод лагунно-морских бассейнов седиментации при фильтрации их по разного рода пустотам (порам, трещинам, кавернам и др.) в карбонатных толщах. Интенсивность и масштабы процессов эпигенетической доломитизации зависят от целого ряда геологических, физико-химических и гидрогеодинамических факторов: литологии карбонатных пород, степени и характера их пустотности, M доломитизирующих растворов, соотношения в них кальция и магния, а также скорости, направления движения подземных вод, T и др.

В стандартных условиях энергии Гиббса ΔrG^0 реакции доломитизации между твёрдой и жидкой фазами — $CaCO_3$ (тф) + Mg^{2+} (жф) = $CaCO_3 \times MgCO_3$ (тф) + Ca^{2+} (жф) — составляет –4,84 кДж/моль. Поэтому процесс доломитизации всегда является выгодным в термодинамическом отношении. Выгодность реакции растёт с увеличением в жидкой фазе отношения

rMg/rCa : при величине 0,1 для воды современного Мирового океана $\Delta rG^0 = 2,05$ кДж/моль, а при величине 10 $\Delta rG = -13,47$ кДж/моль [Бахтин, Кольчугин, 2011]. Осаждение магнезита $MgCO_3$ возможно только при очень больших значениях отношения rMg/rCa (>100), что почти никогда не достигается в ходе морского галогенеза.

В седиментационных бассейнах с палеозойскими соленосными формациями (Волго-Уральском, Ангаро-Ленском, Днепровско-Припятском и др.) M маточной рапы достигала 500 г/л и выше, а содержание магния 70–90%, вследствие чего она обладала очень высокой доломитизирующей способностью. При эпигенетической доломитизации известняков образующиеся ромбоэдрические зёрна доломита обычно имеют размеры $>0,1$ мм (до 1–2 мм и больше). Примерно такая же величина у пор и каверн. На величину пористости сильно влияет характер упаковки кристаллов доломита в породе: межзёрновые промежутки и пустотность карбонатной породы растут в том случае, когда ромбоэдры доломита контактируют либо рёбрами, либо вершинами с гранями. Они распределяются неравномерно как в зернистой известковой массе, так и в трещинах, кавернах, остатках раковин, водорослей и др. Поэтому эпигенетические доломиты залегают как в виде отдельных пластов, прослоев и линз, так и в виде гнёзд, а также неправильной формы штокообразных тел, которые заполняют трещиноватые зоны, секущие пластовые известняковые толщи.

Катагенетическая доломитизация играет важную роль в преобразовании пустотного пространства карбонатных коллекторов, в которых находится 40% мировых запасов нефти. Поэтому этот вопрос служит предметом постоянного обсуждения в нефтяной геологии. Особый интерес он приобрёл в связи с поисками скоплений УВ на больших глубинах [Самвелов, 1995 и др.]. Предложен даже способ повышения нефтеотдачи карбонатных пластов палеозоя Сибири путём закачки в них магнийсодержащего флюида [Запывалов, 2010].

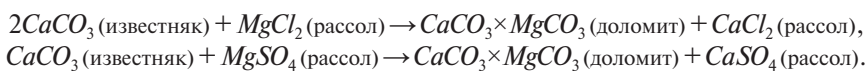
Однако с помощью этого так называемого «ускоренного техногенного процесса метасоматической доломитизации» в природных условиях вряд ли можно существенно повысить фильтрационно-ёмкостные параметры пород, хотя бы потому, что эпигенетическая доломитизация происходит по внутридиффузионной кинетике и является весьма длительным процессом [Смирнов, 1971; Крайнов и др., 2004].¹ Численным компьютерным моделированием этого процесса, выполненным научными сотрудниками Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, установлено, что продолжительность вторичной доломитизации известняков палеозоя Сибирской платформы составляет 5–180 тыс. лет и более в зависимости от PT -параметров.

¹ На этом положении основан кинетико-геохимический метод определения абсолютного возраста рассолов [Резников, 1989].

В связи со стехиометрическим характером межфазовых взаимодействий и различием ионных радиусов кальция (0,104 нм) и магния (0,74 нм) при полном замещении кальцита доломитом объём твёрдой фазы, как показали расчёты, уменьшается на 12,3%, тогда как общий объём породы сохраняется. Соответственно на эту же величину теоретически должна возрасти и пористость метасоматических доломитов. Однако в природе полное замещение кальцита доломитом при вторичных изменениях известняка обычно не происходит, в результате чего образуются переходные разновидности карбонатных пород — в разной степени доломитизированные известняки и известковистые доломиты, величина пористости которых имеет промежуточное значение. Часто в эпигенетических доломитах, помимо основного компонента CaCO_3 , присутствуют новообразования гипса и ангидрита, а также кварц, пелитовое и псаммитовое вещество, снижающие пустотность карбонатных пород.

Следует отметить, что во многих осадочных бассейнах, выполненных карбонатными толщами, иногда отмечается более высокая пористость чистых известняков по сравнению с их доломитизированными разностями и известковистыми доломитами, что, казалось бы, не вполне согласуется с вышеизложенными положениями. При выяснении причин этого кажущегося противоречия надо учитывать генетические особенности процесса доломитизации, в частности то обстоятельство, что *вторичная пористость свойственна только катагенетическим доломитам, тогда как в диагенетических она отсутствует*. Некоторое снижение пористости катагенетических доломитов может также произойти в результате их перекристаллизации и, как указывалось, вторичного минералообразования.

Литолого-гидрогеохимические процессы, определяющие характер и масштабы доломитизации известняков, и одновременно направленность и степень метаморфизации подземных вод, отражены в реакциях:



В литологии и гидрогеохимии эти реакции известны под названиями Мариньяка – Курнакова и Гайдингера. Для объяснения происхождения Cl-Ca рассолов и вторичных доломитов в работах гидрогеологов (М.Г. Вальяшко, И.К. Зайцев, Л.Н. Капченко и др.) и литологов (Н.М. Страхов, А.Б. Ронов, В.Н. Холодов и др.), обычно используется реакция Мариньяка при участии Cl-Mg рассолов. Это связано, как представляется, с двумя обстоятельствами:

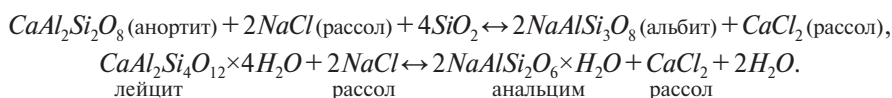
1) к Cl-Mg (IIIa) типу относится вода современных и древних талассогенных водоёмов, которые были главными бассейнами седиментации в истории Земли;

2) при сгущении морской воды в эвапоритовых бассейнах в ходе галогенеза происходит неуклонное накопление магния в хлоридной маточной

рапе, которая явилась источником подземных седиментогенных рассолов *Cl*-*Ca* типа.

В отличие от обменной адсорбции обменно-абсорбционные процессы протекают в напряжённых РТ-условиях и заключаются в метасоматическом и изоморфном замещении катионов породы с крупными радиусами катионами воды (рассола) с меньшими ионными радиусами. При взаимодействии терригенных алюмосиликатных и карбонатных пород с Cl-Na-Mg рассолами происходит переход в раствор кальция (т. е. образование Cl-Ca рассолов) и коренное изменение минерального состава самих пород.

Реакции доломитизации известняков были приведены выше. В алюмосиликатных породах метаморфизация *Cl*-*Na* рассолов происходит следующим образом:



В гидрогеохимии эти реакции известны под названием альбитизации (деанортизации) и анальцимизации.

Вследствие того, что ионный радиус кальция (0,104 нм), вытесняемого из кристаллических решёток алюмосиликатов и карбонатов, выше, чем натрия (0,098 нм), магния (0,074 нм) и кремния (0,039 нм) раствора, приведённые реакции в общем случае геохимически наиболее оправданны при их протекании слева направо. Важно подчеркнуть, что *в связи со стехиометрическим характером межфазовых взаимодействий и различными массами ионов натрия (22,99) и магния (12,16), с одной стороны, и кальция (20,04) — с другой, M подвергающихся метаморфизации рассолов не остаётся неизменной: при обмене магния на кальций по реакции доломитизации она увеличивается от 450 до 640 г/л. Именно со столь высокой M и были обнаружены Cl-Ca рассолы в нижнепалеозойских отложениях Сибирской и Северо-Американской платформ.*

В реакциях альбитизации, анальцимизации и доломитизации участвуют главным образом высоко минерализованные *Cl*-*Na*-*Mg* и *Cl*-*Mg* рассолы, представляющие продукт сгущения маточной солеродной рапы эвапоритовых палеобассейнов до завершающих стадий галогенеза (галитовой, карналлитовой, бишофитовой). При метаморфизации *Cl*-*Mg* рапы по реакции доломитизации концентрация магния в образующихся *Cl*-*Ca* рассолах, как показали экспериментальные и натурные исследования, уменьшается со 120–80 до 5–1 г/л, а кальция возрастает от 0,1–2,4 до 50 г/л и более. Когда процессы вторичной доломитизации протекают в известняках *in situ*, обнаруживается зависимость между её интенсивностью и составом рассолов. Так, рассолы, заключённые в сильно доломитизированных известняках девона Припятской впадины, сильно обеднены магнием, так как считается, что он был израсходован на образование доломита.

Характер обменно-абсорбционных процессов в первую очередь определяется литолого-фациальными условиями седиментогенеза и историей развития гидрогеологических структур. Непременным условием протекания значимых в литолого-гидрогеохимическом отношении процессов обменной абсорбции является наличие в осадочном чехле соленосных толщ и парагенетически связанных с ними *Cl-Na-Mg* рассолов. Они являются жидкой фазой галогенеза лагунно-морских эвапоритовых палеоводоёмов. Участие в процессах доломитизации морской воды, а также продуктов её сгущения и разбавления признавалось многими исследователями [Махнач и др., 2009; Behrens, Land, 1972; McKenzie, 1981; Atterson, Kinsman, 1982; Saller, 1984; Mullins et al., 1985; Carballo et al., 1987; Folk, Land, 1975; Deelman, 1981 и др.]. Среди природных растворов *наиболее высокой доломитизирующей способностью обладают обогащённые магнием солеродные рассолы галитовой и более поздних стадий галогенеза*. Это, в частности, подтверждают результаты изучения изотопного состава кислорода и углерода верхнедевонских доломитовых пород Припятского прогиба и Оршанской впадины [Махнач и др., 2009].

Метаморфизация *Cl-Na-Mg* рассолов по реакции доломитизации свойственна седиментационным бассейнам, подсолевой разрез которых сложен карбонатными (терригенно-карбонатными) породами. Бассейны этого типа широко представлены в пределах древних (эпикарельских) Восточно-Европейской и Сибирской платформ (Предуральский и Припятский прогибы, Прикаспийская и Бузулукская впадины, Иркутский амфитеатр и др.). Карбонаты и эвапориты здесь имеют палеозойский возраст: от раннекембрийского до позднепермского. Наиболее крупные эвапоритовые палеоводоёмы, являющиеся источником *Cl-Na-Mg* рапы, существовали в раннем кембрии Восточной Сибири, среднем и позднем девоне Днепровско-Донецкой впадины и ранней перми Волго-Уральской области. *Проникновение высокоминерализованной ($M\ 320\text{--}510\text{ г/л}$) тяжёлой ($\rho\ 1,227\text{--}1,367\text{ г/см}^3$) рапы в подстилающие карбонатные толщи происходило по механизму плотностной концентрационной конвекции* [Попов, 2000, 2002, 2006 и др.; Богашова, 2011 и др.].

В природных условиях процессы метасоматической доломитизации известняков реализуются в масштабах геологического времени, поскольку они, как указывалось, протекают по внутридиффузионному механизму. Поэтому не случайно, что величина отношения rCa/rMg в седиментогенных рассолах закономерно растёт по мере увеличения продолжительности взаимодействия их с карбонатными породами. Она изменяется от 0,2 в современных рассолах до 1,3 в рассолах мезозоя и до 10 и более в рассолах палеозоя [Панченко, 1966].

Термодинамический и кинетический анализ, выполненный С.Р. Крайновым с соавторами [1986], показал, что интенсивность процесса доломитизации увеличивается с ростом M , T и величины rMg/rCa -отношения

рассолов. Ими было также установлено, что доломитизация является более сложным процессом, чем простой обмен по реакции Мариньяка. Как оказалось, он проходит через последовательные стадии образования магнийсодержащего кальцита, протодоломита и доломита, в различной степени обогащённого кальцитом.

К настоящему времени опубликовано значительное число работ, в которых в той или иной мере признаётся существование генетической связи *Cl-Ca* рассолов с процессами доломитизации карбонатных пород (Е.А. Басков, Л.Н. Капченко, С.Р. Крайнов, В.И. Лебедев, А.А. Махнач, В.Г. Попов, В.Д. Порошин, А.Е. Ходьков, В.Н. Холодов, М.Б. Букаты, С.Л. Шварцев и др.). Вместе с тем имеется довольно многочисленная группа исследователей, которые, отмечая энергетическую выгодность процесса, считают такой путь образования *Cl-Ca* рассолов проблематичным, а то и вовсе нереальным. В качестве одной (и главной) из причин называется ограниченная распространённость в седиментационных бассейнах вторичных (диа- и эпигенетических) доломитов. При этом нередко ссылаются на труды крупного специалиста в области теории литогенеза Н.М. Страхова [1971], утверждавшего, что привлекать рассолы для объяснения происхождения сильно доломитизированных пород нельзя по той причине, что количества магния в рассолах явно недостаточно для образования доломитов. Известно его образное выражение по этому поводу: «невольнo вспоминается библейское чудо — насыщение пятью хлебами пяти тысяч человек» (с. 509).

Вопрос о соотношении масс магния в рассолах и в эпигенетических доломитах имеет принципиальное значение, поэтому требует более подробного разъяснения. Расчёты Н.М. Страхова основаны на допущении, что чистые *Cl-Mg* рассолы ($MgCl_2 = 100\%$) с солёностью 30% поступают в известняки с пористостью 10%, в которых происходит обмен щёлочно-земельными элементами ($Mg \rightarrow Ca$) между жидкой и твёрдой фазами. Считается, что на этом процесс завершается по той причине, что рассолы неподвижны, следовательно, процесс доломитизации одноактен и резервы магния невосполнимы.

Действительно, в современную эпоху зона *Cl-Ca* рассолов, находящаяся в осадочных бассейнах на глубине $>2-3$ км, характеризуется квазизастойным гидрогеодинамическим режимом. Величина гидравлического градиента в этой зоне ($n \times 10^{-4} - n \times 10^{-5}$) во многих случаях является критической, не обеспечивающей латеральное движение вод.

Но гидрогеодинамическая ситуация была существенно иной в истории развития гидрогеологических структур, особенно структур с соленосными формациями, являющимися продуктом галогенеза в древних эвапоритовых палеоводоёмах. Именно поверхностные солеродные бассейны в ходе испарительного концентрирования морской воды продуцировали огромные массы крепких *Cl-Na-Mg* рассолов. Эти *маточные рассолы под*

влиянием высоких вертикальных градиентов плотностной конвекции перемещались в подстилающие терригенно-карбонатные среды (М.Г. Валяшко, А.И. Поливанова, Л.Г. Богашова, В.Г. Попов и др.) и вступали с ними в обменно-абсорбционные взаимодействия, в том числе по механизму метасоматической доломитизации. Длительное время функционирования солеродных бассейнов (десятки — сотни тысяч лет) и нисходящих конвективных потоков рассолов из них обеспечивало поступление в подсолевые толщи гидратированного магния, необходимого для эпигенетической доломитизации известняков (см. 5.2.2).

Таким образом, есть все основания полагать, что природные процессы доломитизации, в отличие от статической модели одноактного одновременного взаимодействия в системе «*Cl-Mg* рассол — известняк», не вполне учитывающей кинетику этих процессов, носили многократный длительный характер, обеспечивающий формирование кальцевой составляющей хлоридных рассолов. В этой связи вполне правомерно заключение о том, что медленное движение магнезиальных рассолов усиливает доломитизацию карбонатных пород [Kosurko, 1979; Sears, Lucia, 1980 и др.].

Важно указать, что замещение магнием рассола кальция твёрдой фазы, ведущее к накоплению кальция в хлоридном растворе, обосновано экспериментальным физико-химическим путём [Власова, Валяшко, 1968; Шебеста, 1985].

Н.К. Власова и М.Г. Валяшко в качестве жидкой фазы использовали *Cl-Na-Mg* рассолы, соответствующие различным стадиям галогенеза, а твёрдой — CaCO_3 . Опыты проводились в автоклавах при $T_1 = 150^\circ\text{C}$ и $T_2 = 200^\circ\text{C}$, $P \leq 60$ МПа с недельной экспозицией. Во всех опытах в растворе был установлен рост содержания ионов кальция и уменьшение содержания ионов магния. Количество ионов натрия в конечных растворах при различных сочетаниях гидрогеохимических и *PT*-параметров изменяется незначительно как в сторону уменьшения, так и увеличения. В составе образующейся твёрдой фазы при $T_1 = 150^\circ\text{C}$ преобладают кальцит CaCO_3 и магнезит MgCO_3 , а при $T_2 = 200^\circ\text{C}$ — доломит $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$. Влияние *P* на образование доломита не установлено; оно всецело зависит от *M*, концентрации магния в растворе, величины отношения $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ и *T*.

В последнее время вышел ряд публикаций, в которых проблема *Cl-Ca* рассолов рассматривается с использованием компьютерного физико-химического моделирования процесса доломитизации известняков под воздействием различных геохимических типов рассолов и при различных *PT*-параметрах. К ним, в частности, относятся работы М.Б. Букаты [2000 и др.] и очень близкая к ним в методическом отношении, по содержанию и выводам статья Е.А. Гладкова и Н.С. Трифонова [2013], посвящённые формированию *Cl-Ca* рассолов Восточной Сибири. В них констатируется:

1) доломитизация является региональным фактором формирования химического состава подземных рассолов седиментационного происхожде-

ния, она вполне обеспечивает современный геохимический облик рассолов в широком диапазоне их M ;

2) степень доломитизации пород и метаморфизации образующихся Cl - Ca рассолов усиливаются с ростом T и M исходных магнезиальных растворов, величины rMg/rCa отношения;

3) замещение магнием рассола кальция твёрдой фазы имеет близкий к стехиометрическому характер и ведёт к росту M рассола из-за различий в атомных массах этих ионов;

4) процесс доломитизации с участием нормальной морской воды сопровождается осаждением гипса и/или ангидрита.

Таким образом, с помощью компьютерного моделирования нашли подтверждение основные положения, касающиеся литолого-гидрогеохимических последствий процессов метасоматической доломитизации карбонатных пород. Вместе с тем некоторые результаты исследований указанных авторов и их интерпретация вызывают ряд вопросов, которые требуют дополнительных комментариев.

Один из них касается массового выпадения сульфатных солей (гипса и/или ангидрита) при метаморфизации рассолов по механизму доломитизации. Очевидно, что масштабы этого явления определяются стадией галогенеза, контролирующей распределение сульфатов между твёрдой и жидкой фазами, степенью десульфатизации вод в морском бассейне седиментации, зависящей от характера смешения сульфатсодержащих талассогенных вод с водами материкового стока, транспортирующими растворённый бикарбонат кальция и взвесь терригенного материала, и других процессов. В результате внутри- и межсолевые рассолы, представляющие собой захороненные реликты Cl - Na - Mg маточной рапы, в различных эвапоритовых бассейнах и даже в их отдельных зонах сильно отличаются по сульфатности.

Так, в Соликамской депрессии Восточно-Европейского солеродного бассейна сульфатность внутрисолевых Cl - Mg рассолов в нижнепермских солях (гипсы, галит, сильвинит, карналлит) очень низкая ($rSO_4 \times 100/rCl < 0,1$). В тех же солях расположенных к югу от Соликамской структуры Прикаспийской и Бузулукской впадин она, наоборот, высокая ($rSO_4 \times 100/rCl$ до 1,5–3,0). Поэтому масштабы вторичного образования $CaSO_4$ будут определяться не только количеством поступающего в раствор кальция, но и концентрацией в исходных доломитизирующих магнезиальных растворах сульфатного иона.

Нет ясности и в вопросе об участии в формировании крепких Cl - Ca рассолов помимо доломитизации и других геохимических процессов, в частности взаимодействия с минералами первичных алюмосиликатов терригенных пород. С одной стороны, авторы утверждают, что только одной доломитизации вполне достаточно для образования Cl - Ca рассолов в осадочном чехле Восточной Сибири, с другой — считают нужным, ссылаясь

на работы С.Л. Шварцева, в той же литолого-гидрогеохимической ситуации привлекать в качестве дополнительного источника поступления кальция в рассолы гидролитические процессы в эндогенных алюмосиликатах. Все эти вопросы отпали бы при наличии данных о вещественном составе рассолов и вмещающих их карбонатных и терригенных отложений. Только в этом случае появляется возможность количественных оценок массопереноса между водой (в данном случае рассолом) и породой.

Гидролиз алюмосиликатов в соответствующих литолого-гидрогеохимических условиях (талассогенные воды в терригенных формациях), несомненно, может сыграть значимую роль в метаморфизации рассолов. Что касается Волго-Уральского НГБ, сложенного преимущественно карбонатными породами, то, как показали литолого-гидрогеохимические расчёты, *эмигрирующего из известняков кальция при воздействии на них магниевых рассолов с избытком хватает для образования Cl-Ca рассолов в подсолевых толщах карбона, девона и верхнего протерозоя. Эти рассолы являются эпигенетическими (более молодыми) по отношению к породам, в которых они в настоящее время находятся (см. 5.2.3). Метаморфизация их произошла главным образом в результате плотностной конвекции Cl-Mg рапы из раннепермских солеродных бассейнов через карбонатные породы. В терригенные коллекторы подсолевого палеозоя и верхнего протерозоя рассолы поступили, судя по всему, в уже сформировавшемся Cl-Ca состоянии.*

Повышенные фильтрационно-ёмкостные свойства вторично доломитизированных карбонатных пород, как подчёркивалось, доказаны практикой нефтепоисковых и нефтепромысловых работ в различных НГБ. Однако М.Б. Букаты и его последователи ставят под сомнение эти данные, полагая, что влияние доломитизации на пустотность и проницаемость карбонатных пород сильно преувеличено и что максимальное количество вторичных доломитов даже в наиболее благоприятных температурных и гидрогеохимических условиях не превышает 6–7% от общего объёма пород. При этом пористость известняков, преобразованных в доломит, как считается, может возрасти не более чем на 0,2–0,5%. Возможно, столь неожиданный результат объясняется сильно завышенной величиной начальной активной пористости (20%) модельного кальцита. Пористость известняков на глубинах 2–5 км в зоне Cl-Ca рассолов может быть на порядок меньше принятой при моделировании величины. Этот вопрос требует индивидуального решения на основе тщательного литолого-генетического анализа карбонатных пород в том или ином седиментационном бассейне. В частности, говоря о формировании пористости вторичных доломитов, надо учитывать литогенетическую стадию преобразования известняков, на что указывалось выше.

В Волго-Уральском НГБ, где палеозойский разрез средней мощностью 2000 м примерно на 80% состоит из карбонатов, доля эпигенетических доломитов, с которыми связаны нефтяные залежи (например, в франско-

турнейском комплексе), составляет 5–27% (см. 5.2.3), а степень доломитизации пород достигает 70–80%. В связи с обсуждаемым полемическим вопросом следует привести результаты исследований В.П. Митрофанова [2002] по оценке влияния доломитизации на формирование коллекторских свойств карбонатных пород.

Выполнено более 400 определений пористости, проницаемости и химического состава в разной степени доломитизированных пород каменно-угольных отложений (турнейский ярус и серпуховской горизонт визейского яруса нижнего карбона, башкирский ярус, каширский и верейский горизонты московского яруса среднего карбона) Пермско-Башкирского свода, расположенного на востоке бассейна. Установлена тесная зависимость пористости (n) от степени доломитизации (D) известняков ($r = +0,918$), описываемая уравнением:

$$n = 0,00005 \times D^3 + 0,005 \times D^2 + 0,1857 \times D + 6,4384.$$

Однако эта связь носит не линейный, а более сложный ступенчатый характер (рис. 5.1). Увеличение степени доломитизации породы D от 7,5 до 60% оказывает мало влияния на рост величины пористости n (6,5–9,6%). Но дальнейшее увеличение D до 92% вызывает резкое повышение n до 20% и выше. Некоторая дисгармония в поведении n и D , по мнению В.П. Митрофанова, объясняется одновременно протекающими процессами доломитизации и сульфатизации, оказывающими противоположное влияние на величину n пород. Количество сульфатов в карбонатных породах в целом низкое. В среднем оно составляет 4,3% при крайних значениях от <1 до 10, иногда 38%. Какая-либо закономерность в распределении сульфатов в указанных стратиграфических подразделениях карбона не установлена. Вместе с тем резкое увеличение n в интервале D 60–90% вызвано сочетанием высокой величины D и низкой сульфатности.

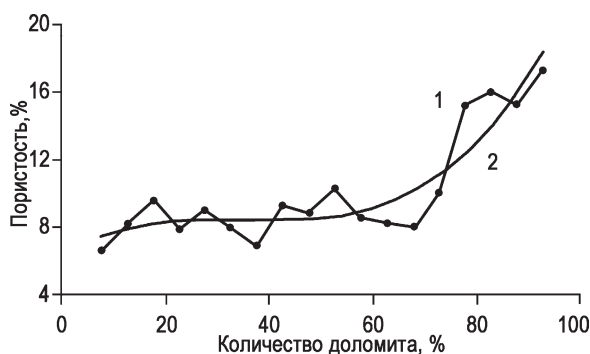


Рис. 5.1. Зависимость пористости от степени доломитизации известняков

1 — по экспериментальным данным, 2 — аппроксимирующая кривая (по В.П. Митрофанову [2002])

Изучение газопроницаемости доломитизированных пород показало её зависимость от величины n (рис. 5.2). Это свидетельствует о том, что образующаяся при доломитизации пористость в карбонатных породах является открытой (эффективной). По ней возможна миграция газово-жидких флюидов в НГБ.

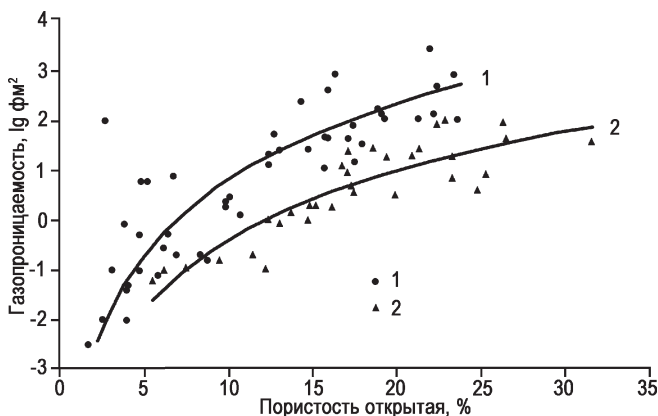


Рис. 5.2. Зависимость проницаемости от пористости доломитов

1 — пласт $C_1^{1+2} + C_2^1$, 2 — пласт C_2^2 (по В.П. Митрофанову [2002])

Увеличение пористости (от 3 до 20%) и проницаемости (от 0,00 n до n мкм²) карбонатных пород Волго-Уральской области под влиянием доломитизации отмечал также В.П. Морозов [2006, 2009] и другие исследователи.

Таким образом, эти и другие экспериментальные и натурные данные свидетельствуют, что в Волго-Уральском НГБ процессы эпигенетической доломитизации карбонатных пород палеозоя оказывают решающую роль в формировании их коллекторских свойств.

Относительно результатов компьютерного моделирования процессов формирования Cl - Ca рассолов, следует указать на необходимость тесной увязки полученных прогнозных моделей с контролирующими их природными геологическими и гидрогеологическими факторами. Только в случае проверки и последующей корректировки геохимических термодинамических моделей данными натурных и экспериментальных исследований возможно приближение их к реальным литолого-гидрогеохимическим ситуациям, позволяющее установить возможность и направленность протекания того или иного процесса в многокомпонентной системе «вода — порода».

Кроме отмеченных выше факторов (M исходного рассола, соотношение в нём кальция и магния, соотношения твёрдой и жидкой фаз, фильтрационных свойств пород, наличие в них примесей и др.), интенсивность

и литолого-гидрогеохимические последствия обменной абсорбции в известняках существенно зависят от характера их пустотного пространства, по которому происходит движение *Cl-Mg* рассолов. Очевидно, что в карбонатных осадках с поровым и порово-каверновым типами пустотности влияние процессов вторичной доломитизации на минеральный состав осадков и ионно-солевой состав подземных вод окажется выше, чем в породах с трещинным типом пустотности. Как указывалось, *T* ускоряет процессы массопереноса между твёрдой и жидкой фазами.

Эти положения подтверждаются результатами региональных литолого-гидрогеохимических исследований. Так, в Предуралье, где проникновение пермских *Cl-Mg* рассолов в подстилающие каменноугольные карбонатные породы носило преимущественно площадной характер, величина отношения rCa/rMg для *Cl-Ca* рассолов составляет 5–20. В Припятском прогибе поступление солеродной девонской рапы лебедянского бассейна в ниже лежащие задонско-елецкие известняки носило локальный характер по трещинам тектонических разломов [Порошин, 1981]. Здесь величина коэффициента rCa/rMg для подсолевых рассолов обычно ≤ 5 . Исследование изотопного состава углерода и кислорода верхнедевонских доломитовых пород Припятского грабена и Оршанской впадины показало, что главная роль в процессах катагенетической доломитизации известняков принадлежит рассолам хлоридной стадии галогенеза [Махнач и др., 2009]. Как примесь к ним допускается участие рассолов сульфатной стадии, а также морских и даже метеогенных вод. Температуры рассольной катагенетической доломитизации оцениваются величинами 30–70 °C.

Итак, в результате процессов метаморфизации *Cl-Na-Mg* рассолов типа IIIa, являющихся продуктом галогенеза в древних солеродных бассейнах, в подсолевых карбонатных и терригенных породах образуются *Cl-Na-Ca* рассолы типа IIIб. Это — хлоркальциевое направление метаморфизации рассолов, свойственное главным образом древним (эпикарельским) платформам с архей-протерозойским фундаментом.

В *Cl-Mg* рассолах типа IIIa ($rCl > rNa$ и $rCl < (rNa + rMg)$) присутствуют следующие солевые ассоциации: $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $NaCl$. Специфической солью, давшей название типу, является $MgCl_2$.

Cl-Ca рассолы типа IIIб ($rCl > rNa$ и $rCl > (rNa + rMg)$) представлены солями: $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$. Специфическая соль — $CaCl_2$. Рассолы *Cl-Ca* типа, удовлетворяющие соотношению $rCl > (rNa + rMg)$, являются основным геохимическим типом седиментогенных вод.

В молодых (эпигерцинских) бассейнах с палеозойским фундаментом распространены $HCO_3-Cl-Na$ и *Cl-Na* солёные воды и слабые рассолы типа I (содового) с соотношением $rHCO_3 > (rCa + rMg)$ при $rCl < rNa$. В солевом составе присутствуют следующие соли: $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, Na_2SO_4 ,

$NaHCO_3$, $NaCl$. Специфической солью вод этого типа служит $NaHCO_3$, поэтому тип называется гидрокарбонатнонатриевым, или содовым.

Впервые эти типы нефтяных вод выделил и назвал В.А. Сулин. Наличие в них специфических солей $CaCl_2$ и $NaHCO_3$ не означает, что они доминируют в солевом составе вод. Обычно основной солью рассолов этих типов является $NaCl$, что указывает на их морское происхождение.

Присутствие в недрах осадочных бассейнов формационных вод Cl - Ca и HCO_3 - Na типов вызвано преобразованием исходных морских вод по двум принципиально различным направлениям геохимической эволюции, в результате чего в растворах происходит появление и накопление солей-антагонистов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 . Первое направление называется метаморфизацией в прямом направлении, а второе — в обратном.

Преобразование подземных вод в Cl - Ca тип начинается с M 20–30 г/л, причём M метаморфизованных вод, как указывалось, достигает 500–640 г/л и выше. Содовое направление геохимической эволюции свойственно пластовым водам с $M > 36$, иногда до 60 г/л. Эти воды приурочены к чехлам бассейнов, сложенным терригенными, в основном морскими фациями (Южно-Каспийский, Азово-Кубанский, Восточно-Предкавказский, Западно-Сибирский, Восточно-Туркменский и др.). Относительно невысокая M содовых вод вызвана действием двух основных факторов: 1) захоронением в породах вод бассейна седиментации нормальной морской и пониженной солёности; 2) процессами дегидратации терригенных пород, протекающими на катагенетической стадии их литификации и сопровождающимися выделением маломинерализованных возрождённых вод.

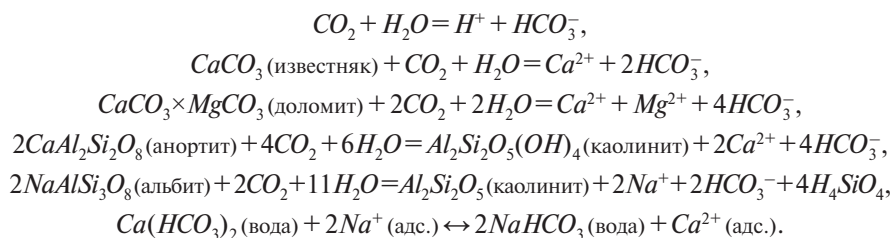
В щелочных водах содового типа (pH до 10–12) концентрация HCO_3^- достигает 3–6 г/л ($NaHCO_3$ до 8–10 г/л), а величина rNa/rCl — 3–5 и выше (в водах Тунгор на Северном Сахалине $NaHCO_3$ 52 г/л, rNa/rCl 9,8, CO_2 5 г/л). Они отличаются минимальными количествами (10 мг/л) кальциевого и сульфатного ионов.

Содовый тип вод парагенетически ассоциируется с газами биохимического и термометаморфического происхождения: CO_2 , CH_4 , H_2S и др. В водах установлено присутствие нафтеновых кислот, йода, брома, аммония. Эти компоненты вместе с содовым типом вод служат поисковым признаком на скопления УВ.

Содовое направление преобразования морских вод, содержащих сульфаты и ОВ, закладывается уже на первой стадии метаморфизации — стадии диагенеза. В результате биохимического разложения сульфатов и окисления УВ в растворе происходит генерация CO_2 и накопление HCO_3^- . Вторым и, судя по всему, главным источником HCO_3^- является глубинная метаморфогенная CO_2 , образующаяся в нагретом ($T > 75$ – $125^\circ C$) палеозойском фундаменте молодых киммерийских и альпийских структур и мигрирующая в их осадочный чехол:



При этом повышается агрессивность вод по отношению к карбонатному и алюмосиликатному веществу, что вызывает поступление в раствор ионов кальция, натрия и магния и, как возможное следствие, активизацию обменно-адсорбционных и гидролитических процессов в терригенных породах согласно следующим реакциям:



В результате метаморфизации подземных вод по второму направлению за счёт процессов катионного обмена и/или гидролиза натриевых полевых шпатов, протекающих в терригенных породах, в растворе появляется $NaHCO_3$, и морская $Cl-Na$ вода хлормagneйного типа трансформируется в HCO_3^- - $Cl-Na$ или $Cl-Na$ содового типа. В них всегда наблюдается прямая связь между HCO_3^- и CO_2 в обстановке постоянно увеличивающегося с глубиной парциального давления P_{CO_2} . Процессы образования щелочных вод наиболее активно протекают при внедрении глубинных углекислых вод, обогащённых HCO_3^- , в верхние водоносные горизонты с низкими концентрациями CO_2 , равновесными атмосферной. Именно эти условия отражают гидрогеохимическую открытость систем по CO_2 .

Термодинамическим моделированием геохимических процессов в системе «вода – порода – CO_2 » доказано что разнонаправленная эволюция глубокозалегающих хлоридных вод по кальциевому (кислому) и карбонатному (щелочному) направлениям определяется: 1) соотношением взаимодействующих твёрдой и жидкой фаз 2) степенью открытости литолого-гидрогеологических систем по CO_2 [Крайнов и др., 2004].

Кислое хлоркальциевое направление реализуется при высоких отношениях $2mCa^{2+} > (mHCO_3^- + 2mCO_3^{2-})$, низких P_{CO_2} и высоких значениях Т:Ж-отношений. Последние обеспечиваются низкими скоростями движения подземных хлоридных рассолов, определяющими время взаимодействия твёрдой и жидкой фаз, и невысокими фильтрационными свойствами пород.

Щелочное содовое направление происходит при высоких соотношениях $(mHCO_3^- + 2mCO_3^{2-}) > 2mCa^{2+}$, высоких значениях P_{CO_2} и низких Т:Ж-отношениях, свойственных альпийским и киммерийским бассейнам. Они отличаются более активным гидрогеодинамическим режимом часто элизионного или термодегидратационного типов в хорошо проницаемых терригенных средах, открытых для поступления в них глубинной метаморфогенной CO_2 из фундамента бассейнов.

5.2. Роль процессов галогенеза, плотностной конвекции и доломитизации в формировании хлоркальциевых рассолов

5.2.1. Литолого-фациальные и гидрохимические условия региона

Дораннепермская история гидрогеологического развития

Современные гидрогеохимические условия Волго-Уральского бассейна являются результатом его длительной (>1,5 млрд. лет) естественно-исторической эволюции в позднем протерозое и фанерозое. Преимущественно морские терригенно-карбонатные отложения этого возраста выполняют глубокие (4000—8500 м) авлакогены на востоке бассейна. Рифейские и вендские палеоводоёмы периодически испытывали осолонение, фиксируемое наличием хемогенных доломитов и красноцветных терригенных осадков. Вместе с тем в позднем протерозое и раннем палеозое наблюдались три длительных перерыва в осадконакоплении, когда в условиях субаэрального режима произошло внедрение инфильтрационных вод в верхнюю часть вышедших на поверхность древнейших образований. Следовательно, палеогидрогеологические условия на протяжении этого этапа способствовали накоплению и захоронению в осадках нормальных морских и слаборассольных вод, претерпевших некоторое смешение с метеогенными водами.

Седиментация в течение большей части палеозойской эры протекала в морских бассейнах с нормальной и повышенной солёностью. В них накопились мощные толщи карбонатных пород девонского, каменноугольного и раннепермского возраста, занимающие до 90% всего разреза. Здесь выделяются два крупных этапа карбонатообразования — позднедевонско-турнейский и каменноугольно-раннепермский, разделённые временем накопления относительно маломощных терригенных континентальных отложений раннего карбона.

Эвапориты (доломиты, редко гипсы), как показатели существования слаборассольных палеоводоёмов, встречаются в различных стратиграфических подразделениях палеозоя (франский и фаменский ярусы верхнего девона, визейский ярус нижнего карбона, московский ярус среднего карбона, гжельский ярус верхнего карбона) и в разных частях территории [Жарков, 1974].

В конце раннекаменноугольной эпохи (намюрский век) в условиях периодически повышающейся солёности бассейна (до 80—140 г/л) происходит накопление толщи (50—130 м) хемогенных доломитов.

В среднекаменноугольную эпоху (башкирский век) в пределах всей Волго-Уральской области оставались морские мелководные условия осад-

конакопления, унаследованные от турнейского времени. В связи с общим подъёмом Русской плиты и обмелением бассейна увеличилось поступление терригенного материала.

На границе башкирского и московского веков существовал континентальный перерыв, соответствующий инфильтрационному этапу гидрогеологического развития, и в верейское время сформировалась толща чередующихся карбонатных и терригенных осадков.

Морской режим осадконакопления в общих чертах сохранился и в позднекаменноугольную эпоху. На большей части региона развиты карбонатные осадки морского бассейна нормальной и повышенной солёности (M 36–140 г/л, ρ 1,02–1,13 г/см³). Местами в условиях приподнятого дна бассейна и повышенной солёности морских вод ($M > 140$ г/л) происходила садка доломитов и гипсов. Усиление в конце карбона тектонической деятельности в области современного Урала вызвало начало формирования Предуральского краевого прогиба, где осуществлялся прибрежно-морской терригенный седиментогенез.

Инфильтрационные этапы, соответствующие континентальным перерывам, в дораннепермской истории развития Волго-Уральского бассейна, по сравнению с седиментационными (элизионными) этапами, имели значительно меньшую продолжительность и не повсеместное развитие. При этом глубина проникновения инфильтрационных вод, судя по всему, не превышала первых сотен метров. Следовательно, можно полагать, что палеотектонические условия и палеогидрогеологическая обстановка на протяжении позднего протерозоя, раннего и среднего палеозоя были благоприятны для накопления и захоронения в породах нормальных морских и слаборассольных вод, испытывавших смешение с пресными метеогенными водами.

Однако основную роль в формировании огромной массы рассолов, заключённых в толще палеозойских и рифейско-вендских пород, сыграли процессы галогенеза в ранне- и отчасти позднепермскую эпохи, завершившие седиментационный этап, начало которого относится к московскому веку среднего карбона, а конец — к татарскому веку поздней перми.

Эпоха пермского галогенеза

В ассельское время интенсивно разрушавшийся Уральский горный массив служил источником сноса терригенного материала, который накапливался в прибрежной полосе ассельско-сакмарского моря, вблизи восточного (уральского) берега. Здесь, в мелководных бассейнах седиментации (M до 36 г/л, ρ 1,0–1,02 г/см³), образовались мощные толщи терригенных осадков, представленных аргиллитами, алевролитами, песчаниками, реже конгломератами (рис. 5.3). Западнее этой зоны в условиях неравномерно

формирующегося глубоководного бассейна медленно развивались мало-мощные известняковые фации (M 36 г/л, ρ 1,025 г/см³). По мере удаления от восточной области повышается роль сульфатов в составе осадков. В платформенной части Предуралья в условиях мелководного бассейна в это время развивалась нормально морская и слабо рассольная известняково-доломитовая фации (M 36–140 г/л, ρ 1,025–1,13 г/см³).

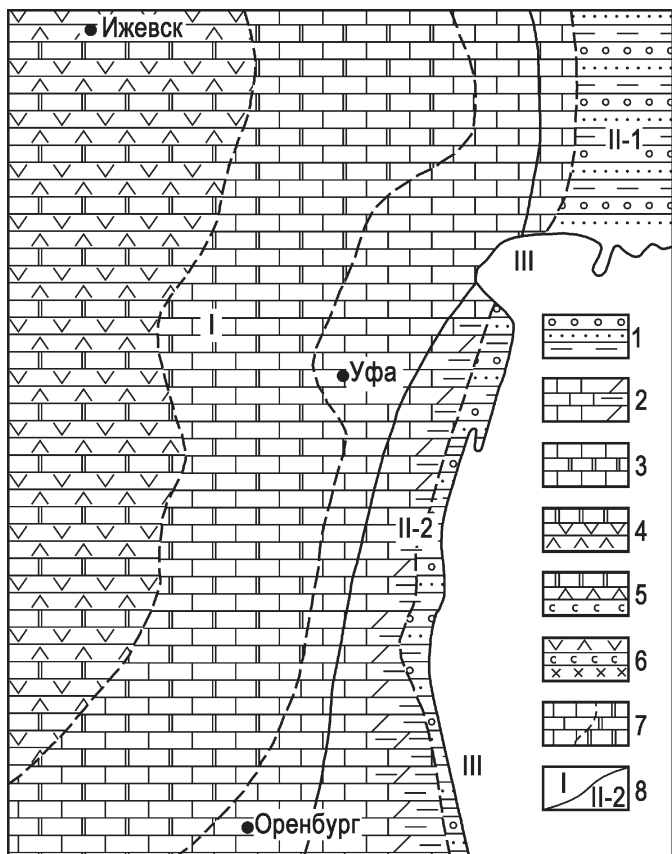


Рис. 5.3. Литолого-гидрохимическая схема ассельско-артинского эвапоритового бассейна на юго-востоке Русской плиты [Попов, Носарева, 2009]

Литолого-гидрохимические зоны (в скобках в числителе — M , г/л, в знаменателе — ρ , г/см³): 1 — солончатая молассовая (1-36/1,0-1,02), 2 — нормальной морской солёности известняковая (36/1,02), 3 — слабо рассольная известняково-доломитовая (36-140/1,02-1,13), 4 — рассольная доломитово-гипсово-ангидритовая (140-320/1,13-1,23), 5 — рассольная доломитово-ангидритово-галитовая (320-470/1,23-1,29), 6 — рассольная ангидритово-галитово-карналлитовая (470-510/1,29-1,36); границы: 7 — литолого-гидрохимических зон, 8 — тектонических элементов: I — Волго-Уральская антеклиз, II — Предуральский прогиб (II-1 — Юрюзано-Айская впадина, II-2 — Бельская впадина), III — горно-складчатый Урал

В сакмарское время осадконакопление было подобно ассельскому — преобладали в основном сульфатные породы (ангидриты), а в сторону Предуральского прогиба в разрезе появились, а затем и стали преобладать доломиты и известняки. Одновременно с формированием Предуральского прогиба началось зарождение большинства нижнепермских рифовых массивов. На крайнем западе, в условиях мелководного шельфа, происходило энергичное доломитообразование и осаждение гипса. Здесь преимущественно развита доломитово-гипсово-ангидритовая фация (M 140–320 г/л, ρ 1,13–1,23 г/см³).

В артинский век осадконакопление было унаследовано от сакмарского. В условиях интенсивно углубляющегося Предуральского прогиба шло накопление осадков депрессионного типа. В этих разрезах преобладают мергели и глинистые известняки. Восточная глубоководная часть бассейна характеризуется нормальными солёностью и газовым режимом. В центральной части в условиях мелководного бассейна увеличивается роль ангидритов, свидетельствующих о повышенной солёности вод. Здесь развита доломитово-сульфатная фация (M 140–320 г/л, ρ 1,13–1,23 г/см³). На западе, в условиях наиболее мелководного моря, наряду с преобладанием доломитов над известняками значительное развитие получили ангидриты, свидетельствующие о повышенной солёности бассейна (M 36–140 г/л, ρ 1,025–1,13 г/см³). К концу артинского века увеличивается роль ангидритов и по существу завершается карбонатообразование в Предуральском прогибе и на Западном Урале.

Кунгурский век ознаменовался дальнейшим подъёмом платформы и значительным обмелением морского бассейна даже в области Предуральского прогиба. В условиях господствующего в это время аридного климата и постоянного прогибания солеродного бассейна под влиянием нисходящих тектонических движений в нём отлагались гипсы, каменная, калийные и магниевые соли, знаменующие соответствующие стадии галогенеза. Наиболее широкое распространение получила доломитово-гипсово-ангидритовая фация, занимающая около 50% территории. На юго-востоке бассейна, в Бельской впадине Предуральского прогиба, в условиях накопления мощных толщ каменной соли получила развитие галитово-сильвинитово-карналлитовая фация (M 470–510 г/л, ρ 1,29–1,36 г/см³) (рис. 5.4). Между этими двумя литолого-фациальными (и гидрохимическими) зонами находится промежуточная по M и ρ солеродных рассолов доломитово-ангидритово-галитовая фация (M 320–470 г/л, ρ 1,36–1,38 г/см³).

В расположенных к северу Соликамской депрессии и к югу — Прикаспийской впадине, благодаря глубокому сгущению рапы до эвтонической стадии (M 510–550 г/л, ρ 1,36–1,38 г/см³), произошла садка не только галита, сильвинита и карналлита, но и бишофита.

В филипповское время кунгурского века в мелководном морском бассейне с повышенной солёностью воды повсеместно осаждались доломиты

и сульфаты. В иренское время накапливались мощные толщи ангидритов и каменной соли, указывающие на прогрессирующее засоление бассейна. Галит-карналлитовая седиментация распространилась на Бузулукскую впадину. Во время связи бассейна с открытым морем, когда в бассейне устанавливался нормальный солевой режим, происходило карбонатнакопление. По-прежнему Урал оставался источником сноса терригенного материала, который отлагался в виде прослоев и линз среди сульфатно-галогенных и карбонатных пород.

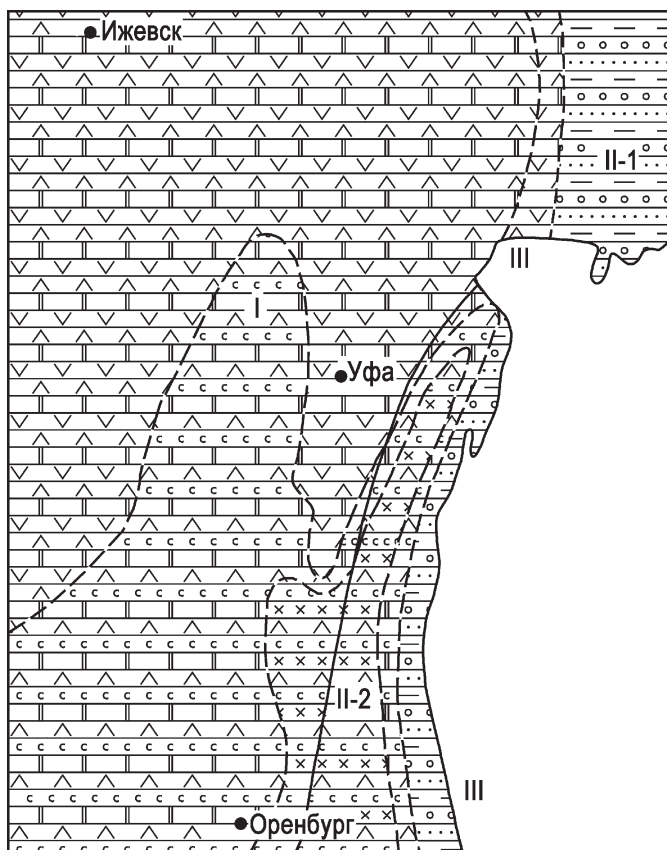


Рис. 5.4. Литолого-гидрохимическая схема кунгурского эвапоритового бассейна на востоке Русской плиты [Попов, Носарева, 2009]

Условные обозначения см. на рис. 5.3

К кунгурскому ярусу приурочены наиболее мощные и широко развитые по площади соленосные серии, которые занимают южные районы Волго-Уральской антеклизы, южную и среднюю часть Предуральяского

прогиба. В южных и юго-восточных районах Волго-Уральской антеклизы и прилегающих участках Предуральского прогиба солёность кунгурских отложений увеличивается в направлении с севера на юг. В погруженных зонах Предуральского прогиба по всему разрезу кунгурского яруса распределена каменная соль, а также пласты калийных солей. Суммарная мощность пластов и пачек каменной соли в южной части прогиба достигает 1,5–2,0 км. Калийные соли представлены полигалитом, реже сильвином. Таким образом, гидрохимический режим кунгурского палеобассейна не отличался постоянством ни во времени, ни в пространстве и имел разнообразный вещественный состав накапливающихся галогенных осадков.

К трём типам ассельско-артинских литолого-фациальных (гидрохимических) обстановок в кунгурском веке добавились ещё два: гипсово-галитовый (M 320–470 г/л, ρ 1,23–1,29 г/см³), занимающая юго-восточный склон платформы, и гипсово-галитово-карналлитовый (M 470–510 г/л, ρ 1,29–1,36 г/см³) — в области Предуральского прогиба. Концентрация маточной рапы $Cl-Mg$ и $Cl-Na-Mg$ состава, достигала 400–470 г/л в южной части Волго-Уральской антеклизы, 470–510 г/л — на юге Бельской и в Соликамской депрессиях, 510–550 г/л — в Прикаспийской впадине, где галогенез достигал своей завершающей бишофитовой стадии.

Литолого-гидрогеохимические условия в ранней перми для всего Восточно-Европейского эвапоритового бассейна показаны на рис. 5.5.

Палеогидрохимические выводы, касающиеся M , состава и плотности вод кунгурского эвапоритового бассейна, подтверждаются данными по геохимии внутри- и межсолевых рассолов, сохранившихся до настоящего времени в реликтовом состоянии в солёных толщах (см. табл. 4.1).

В верхнепермском разрезе солёные отложения в виде ангидритов и гипсов развиты на территории Волго-Уральской антеклизы. Казанский век характеризуется развитием солёных отложений в южных её районах (Бузулукская впадина). Мощность солёной толщи в Бузулукской впадине достигает 220 м, увеличиваясь в сторону Прикаспийской синеклизы. Здесь казанский ярус характеризуется наличием мощных (200–300 м) толщ ангидритов и солей. На остальной части региона он представлен сульфатно-карбонатными, сульфатно-карбонатно-терригенными и сульфатно-терригенными комплексами [Мерзляков, 1979]. В начале уфимского века (соликамское время) в Предуралье происходило осаждение карбонатов и сульфатов, а в связи с дальнейшим поднятием горной области и в процессе усиления эрозионной деятельности в сильно обмелевшем лагунно-морском бассейне происходило накопление терригенного материала в его восточной части. При дальнейшем усилении эрозии в континентальных бассейнах лагунно-морского и озёрного типов отлагался в основном песчано-глинистый материал, сносимый с Урала. В условиях жаркого климата сократилось накопление сульфата кальция.

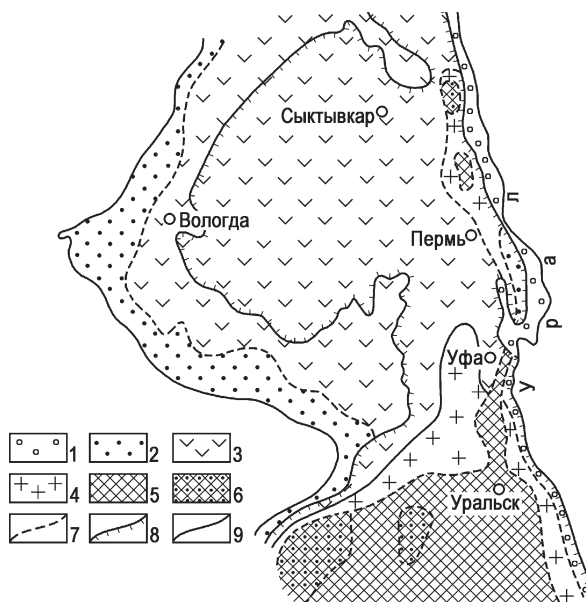


Рис. 5.5. Литолого-гидрохимическая схема Восточно-Европейского эвапоритового бассейна [Попов, 2002]

1–6 — литолого-гидрогеохимические зоны (в числителе — M , г/л, в знаменателе — ρ , г/см³, в скобках — литология пород): 1 — 1–36/1,0–1,02 (песчаники, конгломераты, аргиллиты), 2 — 36–140/1,02–1,13 (доломиты, известняки), 3 — 140–320/1,13–1,23 (гипсы, доломиты), 4 — 320–470/1,23–1,29 (каменная соль, гипсы), 5 — 470–510/1,29–1,36 (карналлит, сильвинит, галит, гипсы), 6 — 510–550/1,36–1,38 (то же и бишофит); 7–9 — границы: 7 — литолого-гидрохимических зон, 8 — кунгурского бассейна, 9 — ассельско-артинских бассейнов

5.2.2. Процессы плотностной конвекции маточной рапы пермского солеродного бассейна

Главнейшие источники растворённых веществ в подземных водах — горные породы и талассогенные бассейны седиментации минувших геологических эпох. В подземной гидросфере, находящейся под воздействием различных геофизических полей, массоперенос в системе «вода — порода — газ — ОВ» осуществляется с помощью диффузии и конвекции под влиянием градиентов концентраций вещества, давлений и температур.

Молекулярно-диффузионные процессы, включающие в себя баро-, термо-, само- и концентрационную диффузию, свойственны гидрогеодинамически пассивным средам, которые в артезианских бассейнах платформенного типа отвечают условиям весьма затруднённого водообмена и квазизастойного режима на глубинах >1000 м. Среди них гидрогеохимически

наиболее значима концентрационная диффузия, протекающая в растворе или на границе твёрдой и жидкой фаз и обусловленная разностью концентраций отдельных элементов и их соединений. Результат её — выравнивание концентрации растворённого вещества в гидростратисфере в ходе геолого-исторической эволюции.

Фильтрация (вынужденная конвекция) играет главную роль в переносе растворённого вещества вместе с растворителем в верхних гидрогеодинамических зонах артезианских бассейнов, характеризующихся высокими проницаемостью пород, гидравлическими градиентами и скоростями движения подземных вод.

Естественная (свободная или плотностная) конвекция — это тепло- и массоперенос в гравитационном поле Земли под влиянием градиентов T и концентрации, обуславливающих различия в плотности подземных вод. Тепловая конвекция проявляется в виде тёплых лёгких струй, прорывающихся через среду более холодных тяжёлых вод. Необходимым условием реализации этого процесса, помимо значительного градиента T , является высокая проницаемость геологических формаций (тектонические разломы, карстогенные зоны и пр.). Поэтому роль тепловой конвекции в массопереносе узколокальная. Плотностная концентрационная конвекция в отличие от тепловой в определённых палеогидрогеологических и литолого-гидрогеохимических условиях может стать региональным фактором формирования подземных вод.

Физико-химическое моделирование процесса [Валяшко, Поливанова, Жеребцова, 1963; Поливанова, 1982] показало, что водоносная система, представленная тяжёлой жидкостью в верхней её части и лёгкой в нижней, гравитационно неустойчива в поле силы тяжести Земли. Под влиянием градиента плотности вод ρ_v возбуждается струйное гравитационное движение: тяжёлый раствор опускается вниз, а лёгкий поднимается вверх. Установлено, что конвекция происходит главным образом в виде отдельных слабо смешивающихся струй. Причём процесс погружения — всплытия вод с различной плотностью (ρ 1,0–1,4 г/см³) близок к изохорическому, т.е. не сопровождается изменением объёма и завершается, когда растворы распределяются в строгом соответствии с плотностями (тяжёлые — внизу, а лёгкие — сверху).

Важно подчеркнуть, что гравитационное опускание рассола происходит как в хорошо проницаемых терригенных и карбонатных породах, так и в слабопроницаемых глинах. В последнем случае тяжёлый раствор перемещается не только по зонам нарушения их сплошности, но и по субкапиллярным порам, а также по трещинам, возникающим в глинах под воздействием рассолов. Специфической чертой плотностной конвекции является образование своеобразных конусов растекания рассолов («*fingers*»), открытых от очага их поступления (в естественных условиях — от дна соленодного бассейна).

Скорость плотностной конвекции V_p описывается уравнением:

$$V_p = \frac{K_z \cdot I_p}{n_0},$$

где K_z — коэффициент фильтрации пород в вертикальном направлении, м/сут;

I_p — вертикальный градиент плотностной конвекции;

n_0 — активная пористость породы.

Величина I_p определяется отношением:

$$I_p = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2},$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотность соответственно тяжелой и легкой жидкостей.

Таким образом, главными параметрами, определяющими интенсивность гравитационного погружения тяжелого раствора, являются проницаемость геологической среды в вертикальном направлении и величина вертикального градиента плотностной конвекции.

В природе условия, благоприятные для протекания процессов массообмена по механизму плотностной конвекции, создаются в случае, когда на поверхности появляются солеродные бассейны, жидкая фаза которых представлена тяжёлыми маточными рассолами. В истории Земли они существовали, начиная с позднего протерозоя (Ирано-Пакистанский бассейн), на протяжении всего палеозоя (Восточно-Сибирский, Преаппалачский, Днепровско-Припятский и др.), мезозоя (Северо-Европейский, Северо-Кавказский, Среднеазиатский и др.) и кайнозоя (Рейнский, Предкарпатский, Месопотамский и др.). В настоящее время эвапоритовые формации занимают $>1/3$ общей территории материков (рис. 5.6). Площадь их достигает 3×10^7 км². При этом площадь распространения гипсов и ангидритов в 2,5 раза больше, чем каменной соли. Однако объём, занимаемый каменной солью в разрезе палеозоя, почти в 5 раз больше объёма сульфатных солей (табл. 5.1).

Наибольшие масштабы и интенсивность галогенез получил в пермском периоде, когда на территории Европы располагались два крупнейших солеродных бассейна (Центрально- и Восточно-Европейский), площадь которых превышала 2 млн. км² [Жарков, 1974; Мерзляков, 1979].

Литологические и палеогидрогеохимические исследования свидетельствуют, что в позднем палеозое на востоке Русской плиты существовала гравитационно-неустойчивая гидрогеодинамическая и гидрогеохимическая система, поверхностная часть которой была представлена эвапоритовым бассейном с высокоминерализованной (M до 400 г/л и более) тяжелой (ρ до 1,35–1,37 г/см³) *Cl-Mg (Na-Mg)* маточной рапой, а подземная — карбонатными, в меньшей степени терригенными породами карбона, девона, венда и рифея, насыщенными менее минерализованными (M 30–150 г/л), а следовательно, более лёгкими (ρ 1,03–1,13 г/л) водами. К этому времени за предшествующий длительный ($>1,3$ млрд. лет) этап гидрогеологического

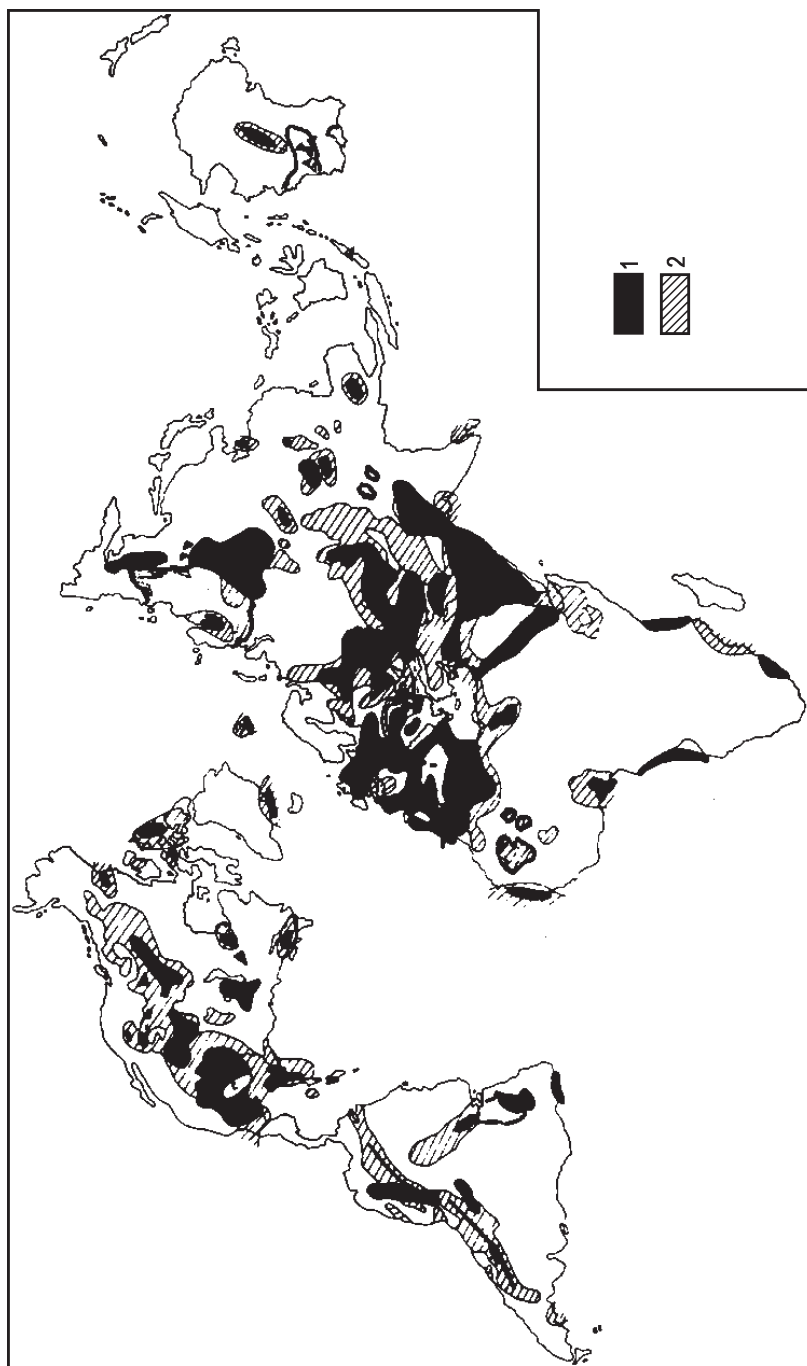


Рис. 5.6. Распространение соленосных формаций в фанерозое [Kozary, Dunlap, Humphrey, 1968]
1 — каменная соль; 2 — ангидриты

развития подземная гидросфера палеозоя и позднего протерозоя претерпела конвективно-диффузионную дифференциацию растворённого вещества, приведшую к обособлению гидрогеохимических зон весьма слабых (M до 75 г/л) и слабых (M до 150 г/л) рассолов.

Таблица 5.1

**ПЛОЩАДИ И ОБЪЕМЫ СУЛЬФАТНЫХ И КАМЕННОЙ СОЛЕЙ В СОЛЕРОДНЫХ
БАСЕЙНАХ ПАЛЕОЗОЯ [ЖАРКОВ, 1974]**

Период	Площади размещения, п·10 ⁶ км ²		Объемы эвапоритов, км ³		Отношение: сульфатные соли каменная соль	
	гипсы, ангидриты	каменная соль	гипсы, ангидриты	каменная соль	площади	объемы
<i>P</i>	6,62	2,59	1,48·10 ⁵	1,28·10 ⁶	2,55	0,11
<i>C</i>	3,74	0,61	6,45·10 ⁴	1,72·10 ⁵	6,10	0,37
<i>D</i>	3,97	0,78	1,51·10 ⁵	1,54·10 ⁵	5,10	1,00
<i>S</i>	1,43	0,26	6,21·10 ³	2,60·10 ⁴	5,50	0,24
<i>O</i>	1,49	0,35	2,00·10 ⁴	2,50·10 ⁴	4,30	0,80
<i>Є</i>	5,65	4,51	2,39·10 ⁵	1,29·10 ⁶	1,30	0,18
<i>PZ</i>	22,90	9,10	6,29·10 ⁵	2,99·10 ⁶	2,50	0,21

Величина вертикального градиента концентрационной конвекции I_p , в зависимости от соотношения плотностей поверхностных рассолов пермских эвапоритовых бассейнов и залегающих под ними подземных рассолов в отложениях палеозоя и протерозоя, изменялась в широких пределах. Судя по литолого-гидрогеохимическим данным, наиболее характерной для пермского периода была ситуация, при которой гравитационное погружение в среду слабых рассолов (ρ 1,05–1,13 г/см³) испытывала рапа раннепермского бассейна, находящегося на гипсовой стадии галогенеза (ρ 1,13–1,23 г/см³).

В этом случае вертикальный градиент плотностной конвекции I_p составит 0,08–0,17. Если же плотность «верхнего» рассола принять равной 1,29–1,37 г/см³, то вертикальный градиент I_p возрастёт до 0,21–0,30. Такие условия создались в ранне-, отчасти в позднепермское время в Соликамской, Бельской, Бузулукской и Прикаспийской впадинах, характеризующихся «жёстким» (завершённым) галогенезом, когда происходило накопление галит-карналлит-бишофитовой фации.

Принимая в расчёт верхний и нижний пределы значений вертикального градиента плотностной конвекции (I_p 0,08 и 0,3), коэффициент фильтрации в вертикальном направлении K_z слаботрещиноватых карбонатных пород — 10^{-4} м/сут, их пористость n_0 — 0,05, получаем величину скорости нисходящей конвективной миграции рассолов из солеродных

бассейнов V_p , равную 5,8 и 21,6 см/год соответственно¹. Из этих данных следует, что даже при минимальной скорости плотностной конвекции 5 см/год подсолевая толща мощностью 2000 м будет заполнена пермскими рассолами за 40 тыс. лет (рис. 5.7). Эта величина хорошо согласуется с продолжительностью накопления соленосных толщ (временем существования эвапоритовых бассейнов), которая оценивается в десятки – первые сотни тысяч лет [Фивег, 1954].

Обогащённые магнием, бромом и другими галофильными элементами и щелочными металлами (K^+ , B^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ и др.) крепкие рассолы из раннепермских бассейнов путём свободной конвекции перемещались в нижележащие комплексы палеозоя ещё до начала формирования соленосной толщи. В дальнейшем накопление солей сопровождалось их уплотнением, уменьшением пористости (от 50 до 5% и меньше) и, как следствие, отжимом межкристальной $Cl-Mg$ рапы, которая, как и маточные рассолы, гравитационно погружалась в глубокие части формирующегося артезианского бассейна. Наиболее интенсивно этот процесс протекал на глубине <1000 м, когда соли теряли до 80% объёма содержащейся в них маточной рапы (рис. 5.8).

Считается, что конвекция рассолов из солеродного бассейна может протекать при мощности накопившихся солей <300 м, после чего гидродинамическая связь между самим бассейном, солевой толщей и подсолевыми комплексами прерывается [Поливанова, 1982; Сонненфельд, 1989]. Процесс конвективного массообмена постепенно замедляется и в конечном итоге прекращается. Так как толщи нижнепермских солей мощностью >300 м в Восточно-Европейском эвапоритовом бассейне накапливались только в Соликамской и Бельской депрессиях Предуральяского прогиба, а также Прикаспийской впадине, следует полагать, что на большей его части связь солеродного бассейна с подсолевыми комплексами существовала на протяжении всей раннепермской эпохи.

Процессы погружения рассолов Пермского солеродного бассейна и межкристальной рапы, отжатой из галогенных пород, и сквозьпластовая миграция их через относительные флюидоупоры карбона и девона не ограничивались гидрогеологическими «окнами» тектонического и литолого-фациального происхождения, а в геоисторическом отношении имели региональный характер и протекали на всей площади бассейна. При оценке их масштабов следует учитывать небольшую мощность глинистых пород в указанных стратиграфических подразделениях. В процессе фильтрации рассолов через глины проницаемость их не снижается, так как рассолы

¹ Современные скорости конвективного погружения рассолов из хранилищ жидких продуктов в подстилающие пермские толщи в Предуралье составляют метры – десятки метров в год. В экспериментах [Поливанова, 1982] скорость вертикального опускания рассолов в песке изменялась от 43 до 285 м/год при $\Delta\rho=0,162$, в глине она составила 6 м/год при $\Delta\rho=0,230$.

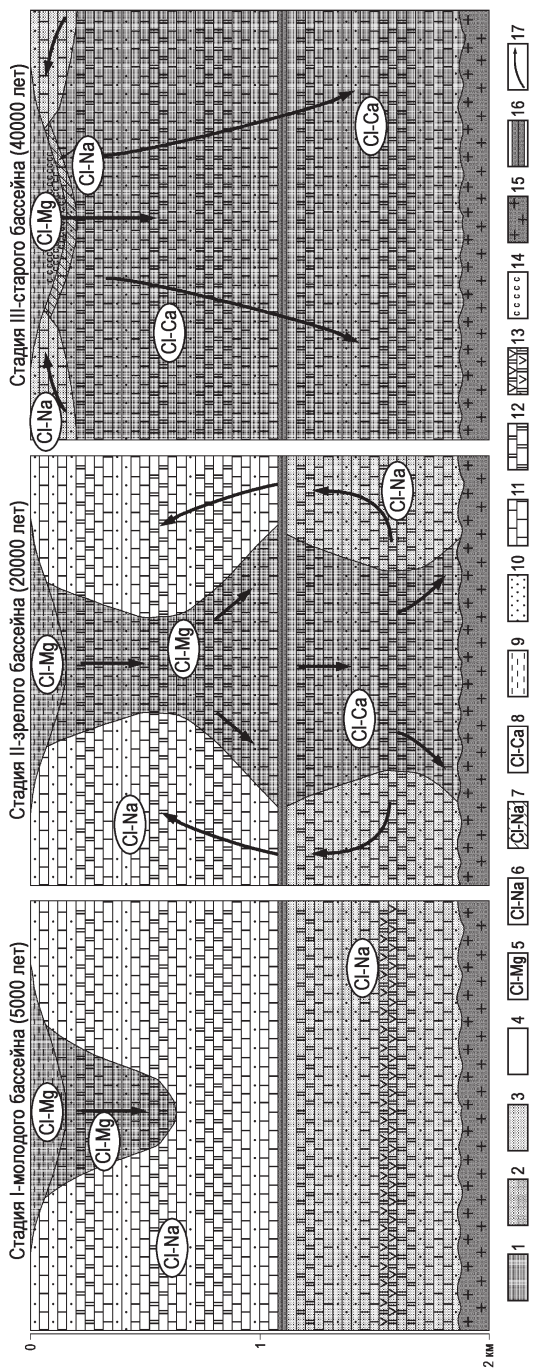


Рис. 5.7. Механизм плотностной конвекции рассолов из эвапоритового бассейна

1–4 — M (г/л) и ρ (г/см³) рассолов: 1 — M до 400, ρ до 1,36; 2 — M до 330, ρ до 1,30; 3 — M до 150, ρ до 1,13; 4 — M до 36, ρ до 1,02; 5–8 — состав рассолов: 5 — $Cl-Mg$, $Cl-Na-Mg$ (соленая вода); 6 — $Cl-Na$ (морская вода); 7 — $Cl-Na$ (диффузионного выщелачивания); 8 — $Cl-Na-Ca$ (седиментогенно-эпитенетические); 9–17 — прочие обозначения: 9 — соленодный бассейн с $Cl-Mg$ рассолами (M до 400 г/л и более); 10 — песчаники; 11 — известняки; 12 — доломиты; 13 — доломиты с включениями гипсов и ангидритов; 14 — соли; 15 — фундамент; 16 — водонепроницаемая толща; 17 — направление движения конвективных потоков

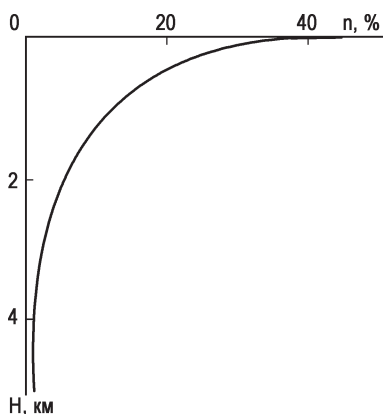


Рис. 5.8. Уменьшение пористости галита с глубиной [Сонненфельд, 1988]

не вызывают набухания коллоидных частиц. Следует учитывать, что проницаемость глинистых пород усиливается по мере роста T с глубиной, а карбонатных — в результате процессов взаимодействия их с рассолами (в частности, процесса доломитизации).

Повсеместное нахождение в седиментационных бассейнах с галогенными формациями под глинистыми толщами метаморфизованных рассолов солеродных бассейнов свидетельствует о том, что глины не являются непреодолимым препятствием для нисходящей миграции через них высококонцентрированных жидких флюидов.

Подсолевые терригенно-карбонатные среды Волго-Уральского бассейна изначально обладали слабой водопроницаемостью ($K_z = n \times 10^{-4} - n \times 10^{-5}$ м/сут). В подобных условиях при низких скоростях вертикальной конвекции массоперенос протекал не только по относительно крупным каналам; со временем в него вовлекались субкапиллярные трещины и поры, что должно было привести к некоторому увеличению активной пористости пород. Это определяет концентрационную конвекцию как нестационарный во времени процесс.

В связи с обсуждаемым вопросом представляет интерес определение количества маточной рапы раннепермского бассейна. По оценке М.Г. Валяшко (табл. 5.2), основанной на опытных данных, объем солеродной рапы превышает объем выделившихся солей в 1,9 (галитовая стадия галогенеза) — 185 раз (гипсовая стадия).

Таблица 5.2

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ОБЪЕМАМИ ТВЁРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ ГАЛОГЕНЕЗА
[Валяшко, 1962]**

Стадия галогенеза	Солёность рассола		Состав солей	$\frac{V_{\text{рассолов}}}{V_{\text{солей}}}$
	г/кг	г/л		
Гипсо-карбонатная	150–266	175–324	Известняк, доломит, гипс	185
Галитовая	266–320	324–418	То же + галит	1,88
Эпсомитовая	320–345	418–457	То же + эпсомит + гексагидрит	0,93
Карналлитовая	345–365	457–497	То же + сильвин + карналлит	0,50

Как показали расчёты, только в кунгурском веке, когда процессы галогенеза приобрели наибольшие масштабы, общий объём маточной рапы эвапоритового бассейна измерялся многими сотнями тысяч кубических километров. Даже небольшой части этого объёма (десятков тысяч кубических километров) вполне достаточно для заполнения порово-трещинного пространства коллекторов палеозоя и протерозоя.

Плотностная конвекция — сложный в гидрогеодинамическом и гидрогеохимическом отношениях природный процесс, включающий в себя собственно формирование гравитационно нестабильной гидрогеологической системы, обладающей положительным градиентом плотности вод, субвертикальное погружение рассолов из солеродных бассейнов, проникновение их через глинистые (карбонатно-глинистые) слои, латеральное растекание на местных и региональных флюидоупорах (включая фундамент бассейна). Все эти явления представляют суть единого механизма заполнения геологической структуры эпигенетическими рассолами.

Одновременно происходит вытеснение с помощью восходящей миграции из подсолевых толщ палеозоя и позднего протерозоя сингенетичных им формационных менее плотных пластовых и поровых вод. Судьба этих вод в конечном итоге была связана с поверхностным эвапоритовым бассейном, где они участвовали в дальнейшем галогенезе. Таким образом, *плотностную конвекцию следует рассматривать как одно из звеньев геологического круговорота воды между подземной и поверхностной гидросферами.* Вполне вероятно, что какие-то объёмы восходящих вод могли скапливаться под солями, слагающими ложе эвапоритового бассейна, вступать с ними в геохимическое взаимодействие, ведущее к образованию крепких *Cl-Na* рассолов за счёт процессов выщелачивания и молекулярной диффузии *NaCl* из соленосных пород.

Процесс плотностной конвекции реализуется, как указывалось выше, в довольно узком интервале геологического времени, несоизмеримо малом по сравнению с продолжительностью предшествующего этапа развития бассейна, и завершается при исчезновении положительного градиента плотности растворов. В конечном итоге жидкая фаза позднепермского галогенеза заняла гравитационно устойчивое положение в подсолевых толщах Восточно-Европейского бассейна, что ознаменовало завершение главного (седиментационного) этапа формирования вертикальной гидрогеохимической зональности нижнего его этажа.

В позднепермскую эпоху масштабы галогенеза резко сократились. Эвапоритовые бассейны в уфимском веке существовали в Соликамской впадине и прилегающих к ней районах, а в казанском — в Бузулукской впадине. Однако процессы плотностной конвекции не получили здесь сколько-нибудь значительного развития вследствие того, что каменноугольные и более древние комплексы были экранированы мощными литифицированными толщами кунгурских солей.

Мезозойская и кайнозойская эры представляют собой субэвральный этап развития бассейна, когда в верхнюю часть подсолевой толщи произошло внедрение инфильтрационных вод, сопровождающееся выщелачиванием солей, образованием *Cl-Na* рассолов и смешением их с седиментогенно-эпигенетическими *Cl-Ca* рассолами. Разбавляющее влияние на них оказали также дегидратационные процессы превращения гипсов в ангидриты, при которых выделяются большие объёмы пресной воды.¹ Но следует иметь в виду, что если и произошло некоторое опреснение седиментационных рассолов кристаллизационными водами, то только в верхней части подсолевой толщи. В среднюю и нижнюю части бассейна, заполненные тяжёлыми рассолами, маломинерализованные кристаллизационные воды вряд ли могли проникнуть в сколько-нибудь заметных количествах. К этому надо добавить, что в районах со сложным строением галогенной толщи кунгура (гипсы, соли) дегидратационные растворы при миграции через соли (даже если и допустить этот процесс) сразу же насыщались легкорастворимым *NaCl*. В данной ситуации ожидать какого-либо опреснения седиментогенных рассолов не приходится.

5.2.3. Возраст рассолов

Определение абсолютного возраста подземных вод имеет важное как научное, так и практическое значение. Знание его позволяет установить интенсивность водообмена или подвижность подземных вод в гидрогеологических структурах земной коры, выяснить формирование и генезис подземных вод, заключённых в этих структурах, и в совокупности с другими видами гидрогеохимической зональности определить площади и зоны развития различных геохимических и генетических типов подземных вод.

В гидрогеологии под возрастом подземных вод понимается продолжительность нахождения воды в земных недрах со времени её попадания в геологическую структуру до момента наблюдения. Возраст подземных вод зависит от ряда факторов: гидрогеодинамических особенностей структур, фильтрационных свойств пород, скоростей движения, геохимии подземных вод и др. Очевидно, что в гидрогеологически закрытых структурах, подземные воды которых изолированы от поверхностных факторов, они всегда будут более древними по сравнению с водами в гидрогеологически раскрытых частях этих структур, находящихся под влиянием современных физико-географических процессов.

Для глубокозалегающих горизонтов, заключающих не только сингенетические, но и эпигенетические рассолы, проникшие из выше- и нижележащих толщ, понятие возраста отражает некоторый интегральный

¹ Количество кристаллизационной воды в гипсе составляет 20,9%.

эффект различных гидрогеодинамических процессов, протекающих в осадочном чехле бассейна в постседиментационный период, и, таким образом, относится к смеси вод различного состава и происхождения.

Долгое время практически единственным методом оценки абсолютного возраста древних подземных вод был метод инертных газов, требующий определения содержания водорастворённых радиогенного гелия и атмосферного аргона. Поскольку He является продуктом радиоактивного распада, его содержание в подземных водах и газах определяется временем нахождения подземных вод в породе. He/Ar -метод оценки абсолютного возраста подземных вод был разработан В.П. Савченко [1935]. Расчётная формула для свободного газа имеет следующий вид:

$$\tau = 77,1 \times (He/Ar),$$

где τ — абсолютный возраст рассолов, млн. лет;
 He и Ar — содержание гелия и аргона.

А.Н. Павловым [1970] предложена модифицированная формула В.П. Савченко, учитывающая не только концентрации радиогенного гелия (4He) и атмосферного аргона (^{40}Ar), но и содержание радиоактивных элементов в различных типах осадочных пород:

$$\tau = K \times (He/Ar),$$

где τ — возраст воды, млн. лет;
 He — содержание гелия в воде;
 Ar — содержание аргона в воде;
 K — коэффициент, равный $(1,1 \times 10^{10} He + 31 \times 10^6)$ лет — для песчаников палеозоя и $(1,4 \times 10^{10} He + 39 \times 10^6)$ лет — для карбонатных пород палеозоя.

Профессором РГУ А.Н. Резниковым [1989] был предложен принципиально иной кинетико-геохимический метод определения возраста рассолов и солёных вод, основанный на изучении процесса замещения магния и натрия жидкой фазы кальцием, поступающим из вмещающих пород. В качестве основного критерия используется катионный коэффициент θ , который, так же как и коэффициенты rNa/rCl и rMg/rCa , отражает степень метаморфизации раствора:

$$\theta = (rNa + rMg)/rCa.$$

Использование этого соотношения базируется на положении (см. 1.2.3), что формирование седиментогенно-эпигенетических Cl - Ca рассолов происходит в результате обменно-абсорбционных процессов между Cl - Na - Mg рассолами, с одной стороны, карбонатными и терригенными породами — с другой.¹ Эти процессы (метасоматическая доломитизация известняков,

¹ Обменно-адсорбционные процессы к определению абсолютного возраста древних рассолов кинетико-геохимическим методом отношения не имеют, вследствие высокой скорости их протекания.

альбитизация полевошпатовых пород и др.), как указывалось, протекают во всем объеме твердой фазы, т. е. затрагивают всю структуру вещества.

В природных условиях они реализуются в масштабах геологического времени, поскольку протекают по внутридиффузионному механизму [Смирнов, 1971]. Поэтому не случайно, что величина rMg/rCa в рассолах закономерно снижается по мере увеличения их возраста. По данным А.С. Панченко [1966], она составляет от 5,0 в современных рассолах до 0,8 — в рассолах мезозоя и до 0,1 и менее — в рассолах палеозоя. Наиболее метаморфизованные $Cl-Na-Ca$ рассолы Волго-Камского бассейна имеют очень низкую величину отношения rMg/rCa (0,05). В $Cl-Na$ рассолах она повышается до 0,4–1,5, а в $Cl-Mg$ — до 2–5 и более.

Таким образом, *степень метаморфизации рассолов седиментационных бассейнов, сформировавшихся под влиянием обменно-абсорбционных процессов, является функцией геологического времени; она может явиться критерием оценки абсолютного возраста рассольных вод.*

Формула расчёта абсолютного возраста рассолов имеет следующий вид:

$$\tau_{\theta} = A_{\theta} \cdot \frac{\lg M \cdot \varepsilon_{\tau}}{\varepsilon_{\beta}} \cdot \lg \frac{30}{\theta} \cdot 10^{1000/T},$$

где τ_{θ} — возраст рассолов, млн. лет;

A_{θ} — поправочный коэффициент, величина которого увеличивается с ростом пластовой температуры (T , К): 290 — 0,03; 310 — 0,05; 330 — 0,09; 350 — 0,13; 370 — 0,19; 390 — 0,25; 410 — 0,32; 430 — 0,40; 450 — 0,48; 470 — 0,56;

M — минерализация рассолов, г/л;

ε_{τ} и ε_{β} — экспоненциальные геохронотерма (ЭГХТ) и хронобарический градиент (ЭХБГ) — комплексные параметры, учитывающие особенности геотермической и барической истории водоносного комплекса.

Точность возрастных определений по приведённой формуле не выше $\pm 20\%$.

Результаты определения абсолютного возраста рассолов кинетико-геохимическим методом приведены в таблице 5.3.

Учитывая характер вертикальной гидрогеохимической зональности осадочного чехла бассейна, выражающегося, в частности, в увеличении с глубиной метаморфизации рассолов (концентрации в них $CaCl_2$) и их возраста, целесообразно рассмотреть полученные возрастные оценки применительно к отдельным гидростратиграфическим подразделениям.

Верхнепротерозойский (вендско-рифейский) комплекс развит преимущественно в Предуралье, где залегает на глубине 1,8–4,5 км. M рассолов изменяется от 190 до 260 г/л, содержание $CaCl_2$ достигает 40–51%. Катионный коэффициент θ , варьирующий в пределах 1,1–2,3, определяет возраст рассолов в 230–340 млн. лет (см. табл. 5.3, №№ 1–3) при возрасте пород позднего протерозоя >570 млн. лет. Довольно высокая метаморфизация рассолов вместе с гидрогеохронологическими данными свидетельствуют о миграции вод из вышележащих толщ палеозоя.

Таблица 5.3

**ХАРАКТЕРИСТИКА И ВОЗРАСТ РАССОЛОВ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО БАСЕЙНА
(ПО КИНЕТИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЯМ)**

№№ проб	Площадь, скважина	Возраст пород, млн. лет	Глубина, м	Пластовые			ЭГХТ	ЭХБГ	M, г/л	Θ	A_{Θ}	τ_{Θ} , млн. лет
				T, К	5	6						
1	2	3	4				7	8	9	10	11	12
1	Бородулинская опорная	PR_2 , 620	2980	327		27,0	1,48	1,32	247	1,50	0,084	338
2	Орьбашская, 11	PR_2 , 620	2001	310		22,9	1,29	1,25	261	2,30	0,05	234
3	Бавлинская, 2	PR_2 , 620	2234	320		23,0	1,34	1,25	221	2,17	0,07	266
4	Шапововская, 7	D_{2g}^2 , 380	1985	311		22,5	1,49	1,27	264	1,61	0,052	308
5	Голошурминская, 4	D_{2g}^2 , 380	1616	299		18,2	1,21	1,21	266	3,39	0,039	147
6	Долгинская, 418	D_{3fr} , 370	1928	300		21,2	1,40	1,25	240	3,5	0,037	200
7	Лызовская, 50	D_{2-3} , 380	1909	300		21,3	1,40	1,25	168	2,5	0,036	215
8	Березниковская, 10 П	D_{2-3} , 380	2590	309		27,3	1,5	1,33	268	4,2	0,052	211
9	Дуринская, 23	D_{2-3} , 380	2681	311		29,0	1,50	1,35	270	3,7	0,054	226
10	Дуринская, 74	D_{3fm-C_1} , 360	2181	304		23,6	1,50	1,30	213	4,3	0,042	183
11	Юрчукская, 1	D_3f , 370	2406	307		28,4	1,50	1,37	268	4,0	0,049	205
12	Канахинская, 73	D_3fm , 365	1813	299		21,3	1,40	1,26	247	5,0	0,034	159
13	Песчанниковская, 6	D_3fm , 365	1970	301		22,5	1,40	1,28	202	4,1	0,038	177
14	Гежская, 212	D_3f , 370	2326	306		24,7	1,50	1,30	88	6,7	0,046	124
15	Туймазинская, 407	D_1psch , 360	1680	304		17,3	1,26	1,20	266	2,67	0,044	229
16	Куединская, 14	D_1psch , 360	2024	310		22,1	1,52	1,27	299	1,80	0,05	305
17	Байкибашевская, 5	D_1psch , 360	1790	303		21,7	1,34	1,26	281	0,91	0,043	339
18	Кушкульская, 35	D_1psch , 360	1674	301		17,6	1,25	1,20	310	1,23	0,041	311
19	Шакинская, 5	D_1psch , 360	2304	320		26,0	1,72	1,32	237	2,08	0,07	334
20	Чесноковская, 2	D_1psch , 360	2213	316		24,0	1,66	1,29	259	2,25	0,062	315

Таблица 5.3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21	Яринская, 1	$C_1^2 b, 330$	1688	298	18,2	1,27	1,24	265	4,0	0,038	177
22	Чераульская, 8	$C_1^2 b, 330$	1320	298	14,8	0,99	1,19	237	4,76	0,038	137
23	Краснокамская, 1В	$C_1^2 b, 330$	1367	296	15,3	1,02	1,19	262	3,99	0,036	156
24	Арланская, 1	$C_1^2 b, 330$	1250	301	14,1	0,94	1,18	267	9,28	0,041	85
25	Белевская, 30	$C_1^2 b, 330$	1593	302	15,8	1,19	1,20	252	8,38	0,042	114
26	Глазовская опорная	$C_1^2 b, 330$	1613	299	17,7	1,21	1,23	252	4,06	0,039	177
27	Полазненская, 2	$C_1^2 - C_3^1, 320$	1072	290	11,9	0,80	1,15	255	3,17	0,033	138
28	Карнашовская, 64	$C_1 v, 340$	1855	299	19,1	1,40	1,24	206	4,4	0,035	170
29	Кисловская, 21	$C_1 v, 340$	2095	302	20,5	1,40	1,26	156	2,9	0,040	209
30	Северная, 64	$C_1 v, 340$	2115	303	21,9	1,40	1,27	212	3,0	0,041	215
31	Байтуганская, 97	$C_2, 320$	785	293	7,5	0,59	1,09	83	16,7	0,033	22
32	Югомашская, 24	$C_2^2 k, 310$	930	292	10,5	0,70	1,14	235	9,7	0,032	61
33	Николоберёзовская, 352	$C_2^2 k, 310$	1127	297	12,0	0,84	1,16	227	7,4	0,037	90
34	Язвинская, 23	$C_2 b, 320$	1475	294	15,1	1,40	1,19	201	3,5	0,027	164
35	Красновиперская, 21	$C_2 b, 320$	1699	297	18,0	1,40	1,23	123	3,7	0,031	158
36	Верхнекондаская, 39	$C_2 b, 320$	1550	295	16,0	1,40	1,21	199	4,8	0,028	144
37	Язвинская, 26	$C_3, 295$	1162	289	11,5	1,30	1,15	122	5,1	0,020	103
38	Бондюжская, 48	$P_1 a, 265$	701	283	6,3	1,20	1,10	66	8,8	0,011	41
39	Долдинская, 424	$P_1 a, 265$	600	281	6,0	1,20	1,10	196	11,3	0,009	35
40	Соликамская депрессия, Верхнекамское место- рождение солей	$P_1 k, 260$	250	279	2,8	1,40	1,22	384	2,3	0,028	240
41	То же	$P_1 k, 260$	250	279	2,8	1,40	1,22	397	2,5	0,028	230

Средне-верхнедевонская карбонатно-терригенная толща — основной нефтегазоносный комплекс Волго-Уральского бассейна. Кровля его вскрывается на глубине от 1,5 до 3 км и более. M и метаморфизация рассолов в региональном плане испытывают значительные колебания (M 147–310 г/л, $CaCl_2$ 1–52,4%). Соответственно величина θ изменяется от 0,9 до 6,7, а возраст рассолов — от первых десятков до 340 млн. лет (см. табл. 5.3, №№ 4–20). Относительно «молодые» рассолы, испытавшие влияние инфильтрационных вод, встречены в пределах Токмовского, Камского, Татарского сводов Волго-Уральской антеклизы, отдельных зон Предуральского прогиба и других структур. Здесь доля инфильтрационной составляющей в рассолах достигает 70–80%. В то же время рассолы, возраст которых составляет 305–339 млн. лет, тяготеют к южной части Пермско-Башкирского свода (Байкибашевская, Кушкульская, Уржумовская площади) и смежным с ней структурам Русской плиты (Куединская, Шакшинская, Чесноковская площади и др.).

Обычно же рассолы в отложениях среднего и нижнего палеозоя имеют возраст 200–250 млн. лет, т. е. ранняя пермь. Это — дополнительное свидетельство в пользу ведущей роли раннепермского галогенеза и плотностной конвекции в образовании рассолов хлоркальциевого типа.

Вверх по разрезу палеозоя по мере изменения гидрогеодинамических, гидрогеохимических и PT -параметров наблюдается закономерное уменьшение возраста рассолов. Так, если в терригенных отложениях нижнего карбона он достигает 160–215 млн. лет (см. табл. 5.3, №№ 21–30), то в карбонатных породах среднего карбона обычно не превышает 140–160 млн. лет (№№ 31–36), а верхнего карбона — нижней перми — снижается до 100–50 млн. лет и меньше (№№ 37–39). В этих смешанных по происхождению рассолах количество инфильтрационной составляющей в исходном преимущественно пермском рассоле увеличивается от 10–20 на глубинах 1,3–2,1 км до 80–90% на глубинах 0,5–1,0 км. Внедрение инфильтрационных вод, вызвавшее «омоложение» рассолов, произошло в послепермскую эпоху, когда был сформирован структурный план бассейна, близкий современному.

Абсолютный возраст высококонцентрированных (M 380–420 г/л) Cl - Ca - Mg меж- и внутрисолевых рассолов нижней перми, определённый кинетико-геохимическим методом, составляет 160–240 млн. лет (см. табл. 5.2, №№ 40, 41). Эта претерпевшая метаморфизацию реликтовая маточная рапа, представляющая собой наследие кунгурского эвапоритового бассейна, существовавшего ~250 млн. лет назад на востоке Русской плиты, является заведомо сингенетичной вмещающим её солям. Наблюдающиеся в ряде случаев различия между возрастом рассолов и солей связаны с кинетикой обменных абсорбционных реакций в алюмосиликатных глинистых породах, залегающих в виде прослоев среди эвапоритов. Они контролируют величину катионного коэффициента $(rMg+rNa)/rCa$

и в конечном итоге — возраст рассолов. Иных источников поступления кальция во внутрисолевые рассолы нет. В данном случае высокий метаморфизирующий эффект гидролитического процесса (содержание кальция в рассолах 25–40 г/л; см. табл. 4.1) объясняется небольшим количеством рассолов в галопелитовом веществе и в самих солях: в горных выработках при закладке шпуров из пород отмечается слабое, капельное истечение жидкости.

Таким образом, выполненные исследования показали, что кинетико-гидрогеохимический метод может быть использован для определения абсолютного возраста рассолов, претерпевших геологически длительную метаморфизацию в прямом направлении в результате обменно-абсорбционных процессов, ведущих к накоплению в растворе CaCl_2 .

Важно также отметить, что возраст рассолов палеозоя и докембрия Волго-Уральского бассейна, рассчитанный He/Ar -методом (табл. 5.4), в большинстве случаев хорошо согласуется с приведёнными выше кинетико-геохимическими определениями.

Таблица 5.4

**Абсолютный возраст рассолов Волго-Камского
АРТЕЗИАНСКОГО БАСЕЙНА, ОПРЕДЕЛЁННЫЙ He/Ar МЕТОДОМ
(по В.Г. Попову [Гидрогеология Европы, 1989])**

Площадь, скважина	Интервал опробования	Индекс воз- раста пород	Абсолютный возраст, млн. лет	
			пород	рассолов
1	2	3	4	5
Бородулинская, 1	2892–2906	PR_2	650	300
Султангуловская, 102	2710–2735	PR_2	600	1800
Сосновская, 121	3260–3300	PR_2	600	900
Краснокамская, 4В	1913–1971	D_2^2	350	500
Краснокамская, 5В	1945–2014	D_2^2	350	400
Нехлюдовская, 101	1757–1764	D_2^2	350	1000
Константиновская, 161	1714–1716	D_2^2	350	590
Шкаповская, 37	2065–2975	D_2^2	350	270
Ромашкинская, 44	1718–1727	D_2^2	350	390
Суллинская, 7	1998–2014	D_2^2	350	250
Султангуловская, 102	2379–2385	D_2^2	350	320
Боровская, 8	2240–2250	D_{2+3}	350	270
Яринская, 123	2052–2110	D_3^1	330	200
Шкаповская, 77	1925–1945	D_3^1	330	320
Яринская, 10	1736–1743	C_1^1	320	50

1	2	3	4	5
Каменнологская, 7	1666–1708	C_1^2	320	130
Козубаевская, 27	1492–1496	C_1^2	320	50
Гожанская, 31	1424–1430	C_1^2	320	160
Касевская, 174	1303–1309	C_1^2	320	100
Чераульская, 8	1309–1323	C_1^2	320	100
Арланская, 17	1261–1267	C_1^2	320	50
Павловская, 8	885–889	C_2	300	120
Вятская, 3	880–886	C_2^2	300	100

Обращают на себя внимание более высокие значения возраста рассолов нижних гидрогеологических комплексов (позднего протерозоя и девона) относительно возраста вмещающих их пород (Султангулово, скв. 102; Константиновская, 161; Сосновская, 121 и др.), что объясняется, судя по всему, диффузией He в нижнюю часть осадочного чехла из кристаллического фундамента бассейна. При этом следует учитывать, что высота перемещения фронта диффузионного He из архейского фундамента относительно невелика и не превышает 1 км за 1,5 млрд. лет при диффузионной проницаемости осадочных пород $<10^{-6}$ м²/год [Попов, Егоров, 1990].

В пределах Предуральского прогиба одна половина проб рассолов девона имеет возраст 300–500 млн. лет, другая — 50–300 млн. лет. В карбоне доля проб рассолов с пермским возрастом (<300 млн. лет) составляет $>50\%$ (табл. 5.5).

Таблица 5.5

АБСОЛЮТНЫЙ ВОЗРАСТ РАССОЛОВ ПРЕДУРАЛЬСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА, ОПРЕДЕЛЁННЫЙ He/Ar МЕТОДОМ (ПО А.И. КОВАЛЬЧУКУ [Гидрогеология Европы 1989])

Возраст рассолов, млн. лет	Девон		Карбон	
	число определений	распределение, %	число определений	распределение, %
50	3	12	3	12
50–100	0	0	5	20
100–200	5	20	1	4
200–300	4	16	12	48
300–400	3	12	3	12
400–500	7	28	0	0
500–600	0	0	0	0
600–800	3	12	1	4

5.2.4. Литолого-гидрогеохимические последствия процессов метасоматической доломитизации

Типы доломитовых пород

Геоисторически длительные метасоматические процессы вызвали кардинальные изменения подсолевых карбонатных толщ Волго-Уральского бассейна. А.З. Сяндюковым [1975], выполнившим детальные литолого-фациальные исследования карбонатных толщ палеозоя Южного Предуралья, выделены два основных генетических типа доломитов: первично-осадочные или седиментационные, и вторичные метасоматические (диа- и эпигенетические). Первые из них — пластовые доломиты, возникшие в результате химического осаждения из вод морских бассейнов на начальной стадии их испарительного концентрирования. Для доломитов этого типа, имеющих широкое площадное распространение, характерны пелитоморфная или тонкозернистая структура, отсутствие сколько-нибудь заметных следов метасоматоза доломитом кальцита и другие признаки, присущие хемогенным доломитам. К ним относятся сахаровидные доломиты, развитые в намюрском ярусе, верхней части визейского яруса нижнего карбона, в каширско-подольском горизонте среднего карбона и в кунгурском ярусе нижней перми.

Вторичные доломиты развиты среди известняковых тел в виде отдельных линз, штоков и пластообразных тел, протягивающихся на сотни и тысячи метров. Они также залегают в виде прожилков и жил, секущих вмещающую породу, заполняют пустоты и поры между зёрнами, слагают корки и пр. Иначе говоря, эти доломиты возникли в уже сформировавшейся породе с жёсткими связями. Они носят явные черты вторичных изменений: метасоматические замещения кальцита доломитом, сильная изменчивость степени доломитизации внутри тела и пр. Наиболее широко вторичные доломиты представлены в нижепермском (ассельско-кунгурском), средне-верхнекаменноугольном и верхнедевонско-турнейском комплексах, а также верхневизейском подъярусе нижнего карбона (окские и серпуховские отложения).

Наблюдается зависимость степени доломитизации от структурно-генетических особенностей известняков, наличия в них глинистых примесей и фильтрационных свойств [Вишняков, 1956; Сяндюков, 1975]. Наибольшей доломитизации оказались подвергнуты пелитоморфные и тонкокристаллические известняки. Доломитизация крупнокристаллических и органогенных известняков обычно наблюдается реже и отличается неравномерностью. Селективная доломитизация известняков, очевидно, обусловлена тем, что пелитоморфный и тонкокристаллический кальцит обладает более высокой поверхностной энергией, чем крупнокристаллический.

Чистые по составу известняки значительно более доломитизированы, чем глинистые. С.Г. Вишняков [1956] причину этого видит в различной капиллярности (проницаемости) указанных разностей известняков. С этим, без сомнения, надо согласиться, так как капилляры являются теми путями, по которым проникают магнийсодержащие растворы в известняковые осадки. Однако немаловажную роль, вероятно, играют и сами глинистые частицы, обволакивающие кальцитовые зёрна и препятствующие или, по меньшей мере, тормозящие процесс доломитизации.

Вторичное метасоматическое происхождение имеют так называемые псевдобрекчии доломитизации, встречающиеся по всему карбонатному разрезу палеозоя. Значительная степень доломитизации, её избирательность, замещение доломитом тонкопелитоморфного кальцита сближают псевдобрекчии доломитизации с диагенетическими доломитами, а трещинный характер её проявления свидетельствует о том, что процесс доломитизации происходил уже в литифицированном осадке, что свойственно эпигенетическим доломитам.

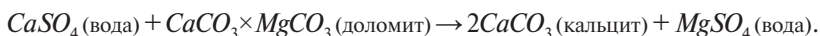
Вторичные доломиты распространены не только в палеозое, но и в верхнем протерозое. По заключению С.Г. Морозова, Т.В. Ивановой и Ю.В. Андреева [1983], исключительно метасоматическую природу на востоке Русской плиты имеют нижнерифейские доломиты.

Постседиментационным изменениям карбонатных пород Волго-Уральского бассейна посвящены работы В.П. Морозова [2006, 2009 и др.]. Автор, вслед за В.Н. Холодовым [1983], считает, что процессы доломитизации известняков карбона и девона протекают как на элизионной, так и на инфильтрационной стадиях развития бассейна. В первом случае доломитизация происходит до основной фазы нефтенакопления в результате отжима, прежде всего из глинистых пород, жидких флюидов, восходящих снизу вверх под влиянием АВПД. Считается, что процесс развит в нижней части палеозойского разреза, в органогенных известняках промышленно-нефтеносных коллекторов турнейского яруса, образующих неконформные доломитизированные структуры, связанные постепенными переходами с исходной породой. Этот процесс захватывает большие объёмы пород: мощность тел доломитизированных известняков может превышать десятки метров, а их протяжённость — сотни метров. При этом пористость пород увеличивается от 3–8 до 15–20%, а проницаемость от $n \times 10^{-3}$ до n мкм². Судя по описанию, этот процесс характерен для стадии катагенеза.

Считается, что на инфильтрационной стадии процесс доломитизации протекает уже после главной фазы нефтенакопления. Доломиты образуют агрегаты с конформной структурой и встречаются как в нефтенасыщенных зонах, так и за их пределами. Они залегают в виде прожилков мощностью до 10 см, образующих резкие границы с вмещающими известняками. Причём доломитизации подвергнуты самые разные литологические типы

известняков преимущественно среднего карбона, в значительно меньшей степени — турнейского яруса нижнего карбона, что объясняется В.П. Морозовым направленностью доломитизирующего процесса сверху вниз.

В этой схеме остаётся неясным ряд вопросов, касающихся природы и геохимии доломитизирующих растворов, в частности на инфильтрационном этапе развития бассейна. Известно, что на большей части территории Волго-Уральской области инфильтрационный режим установился в послепермское время. Длительность его составляет ~225 млн. лет. За этот период маломинерализованные метеогенные воды полностью вытеснили седиментогенные растворы из надкунгурского этажа мощностью до 300—500 м и отчасти проникли в подкунгурские терригенно-карбонатные отложения каменноугольного возраста на глубину до 1000 м, смешавшись с находящимися в них формационными рассолами. В такой ситуации вряд ли можно говорить о вторичной доломитизации палеозойских известняков. Более того, выщелачивание инфильтрационными водами гипса из пород может привести к противоположному результату — развитию процесса дедоломитизации:



Отсюда следует, что на инфильтрационном этапе гидрогеологического развития бассейна процессы доломитизации могли протекать (вернее, продолжаться) только в его глубокопогруженных зонах и обеспечиваться седиментогенными рассолами, захоронёнными на предшествующей элизионной стадии.

По нашему мнению, главную роль в формировании вторично доломитизированных пород палеозоя Волго-Уральского бассейна сыграли палеогидрогеохимические условия, существовавшие в нижнепермскую эпоху. Вследствие исключительной обогащённости маточных рассолов магнием (до 110 г/л, rMg/rCa до 150—300 при M 230—400 г/л и более) они обладают высокой доломитизирующей способностью.

Термодинамические и балансовые расчёты системы «рассол — карбонатные породы»

В существующих литолого-гидрогеохимических условиях Волго-Уральского бассейна в формировании $Cl-Na-Ca$ рассолов главная роль несомненно принадлежит геологически длительным процессам вторичной метасоматической доломитизации известняков палеозоя и позднего протерозоя. Источники доломитизирующих растворов в истории бассейна были различны. На большей части позднего протерозоя, раннего и среднего палеозоя в элизионные этапы гидрогеологического развития ими являлись подземные слабо рассольные талассогенные воды, захороненные

в известняковых толщах. Однако главным источником магнезиальных растворов, как уже не раз подчёркивалось, был Восточно-Европейский нижепермский эвапоритовый бассейн.

Доломитизация палеозойских известняков осуществлялась под влиянием плотностной конвекции тяжёлых (ρ 1,29–1,37 г/см³) *Cl-Na-Mg* маточных рассолов – жидкой фазы (ЖФ) солеродных лагунно-морских палеоводоёмов в среду более лёгких (ρ 1,02–1,13 г/см³) талассогенных *Cl-Na* рассолов по схеме:



Этот процесс, протекающий по принципу конвективной ячейки, сопровождался частичным смешением вод различного состава и вытеснением формационных поровых и пластовых флюидов в бассейн седиментации [Попов, 2000].

Способность рассолов к доломитизации известняков оценивается полученным из закона действующих масс уравнением:

$$\frac{\alpha_{Mg^{2+}}}{\alpha_{Ca^{2+}}} = \frac{rMg}{rCa} \cdot \frac{\gamma_{Mg^{2+}}}{\gamma_{Ca^{2+}}} = \frac{PPd}{PPk},$$

где $\alpha_{Mg^{2+}}$ и $\alpha_{Ca^{2+}}$ — активность ионов кальция и магния;

rCa и rMg — концентрации ионов кальция и магния, моль/л;

$\gamma_{Mg^{2+}}$ и $\gamma_{Ca^{2+}}$ — коэффициенты активности ионов кальция и магния;

PPk и PPd — произведения растворимости кальцита и доломита.

Если отношение активностей магния и кальция ($\xi = \alpha_{Mg^{2+}}/\alpha_{Ca^{2+}}$) больше отношения произведений растворимости доломита и кальцита ($\xi > PPd/PPk$), наиболее вероятным процессом является образование доломита за счёт замещения Ca^{2+} в кристаллической решётке известняков Mg^{2+} рассола. В противном случае раствор ненасыщен по $CaCO_3 \times MgCO_3$ и возможно растворение твёрдой фазы — доломита (или снижение степени доломитизации карбонатной породы).

Термодинамический анализ способности различных геохимических типов рассолов региона к доломитизации известняков дал следующие результаты. Максимальную величину ξ (>100–400) имеют *Cl-Mg* рассолы на стадии садки гипса и галита (для нормальной морской воды $\xi = 5,6$). Она тем больше, чем выше концентрация магния в растворе (54–109 г/л) и коэффициент rMg/rCa (10,6–358,8; табл. 5.6, №№ 1–6). Величина отношения PPd/PPk для рассолов этого типа составляет 13,4–13,7 и ξ более чем на порядок выше отношения PPd/PPk . Следовательно, *Cl-Mg* рассолы обладают высокой способностью к образованию метасоматических доломитов.

Седиментогенно-эпигенетические подсолёвые *Cl-Na-Ca* рассолы имеют очень низкую величину коэффициента метаморфизации rMg/rCa (0,05–0,5). Величина отношения активностей щёлочноземельных компонентов

Таблица 5.6

ОЦЕНКА ДОЛОМИТИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАССОЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ

№№ проб	Площадь, скважина	Интервалы опробования	T, °C	Индекс воз-раста пород	M, г/л	Ионы, моль/л				rMg/rCa	Ионная сила раствора	$\gamma Mg^{2+}/\gamma Ca^{2+}$	$rMg/rCa \times \gamma Mg^{2+}/\gamma Ca^{2+}$	IPD/IPK
						Ca^{2+}	Mg^{2+}	8	9					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1	Калтанская	923—949	22	P_1a	337	0,21	2,22	3,86	10,6	7,0	1,32	14,0	13,5	
2	Ташлинская	815—820	20	P_2kz_2	364	0,41	6,06	0,81	14,8	10,6	1,41	20,9	13,6	
3	Пронькинская	476—486	13	P_2kz_2	325	0,05	4,83	1,55	96,6	8,9	1,30	125,6	13,7	
4	Светлогорская, 7	961—1241	25	P_1k	473	0,03	8,97	1,55	299	14,5	1,50	538,2	13,4	
5	Покровская, 103	400—492	13	P_1k	332	0,05	4,40	1,66	88,0	8,4	1,26	110,9	13,7	
6	Оренбургская, 72	800—842	20	P_1k	361	0,03	7,85	2,26	261,7	11,0	1,43	374,2	13,6	
7	Могутовская	755—766	18	P_1k	288	2,58	0,81	1,81	0,31	6,1	1,3	0,40	13,6	
8	Жуковская	678—682	17	P_1k	309	2,23	0,77	2,51	0,35	6,2	1,3	0,46	13,6	
9	Кушкульская, 42	1723—1728	35	PR_2	260	2,31	0,29	2,0	0,13	5,5	1,37	0,18	13,2	
10	Фёдоровская, 2	2010	40	D_1^1	245	1,75	0,42	2,18	0,24	4,47	1,36	0,33	13,2	
11	Знаменская, 114	2021—2024	40	D_1^1	265	1,51	0,39	2,78	0,26	4,79	1,36	0,35	13,2	
12	Красноключевская	1780—1784	35	D_2	290	2,26	0,41	2,44	0,18	6,1	1,38	0,25	13,2	
13	Туймазинская, 507	1606—1625	32	D_1^1	277	1,26	0,40	3,19	0,32	4,97	1,34	0,43	13,3	

Таблица 5.6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	Введёновская, 166	1200–1210	25	P_1a	253	0,99	0,49	2,98	0,50	4,6	1,31	0,66	13,4
15	Сараговская, 3	2642–2665	50	C_2	187	1,16	0,29	1,85	0,25	3,48	4,36	1,09	12,9
16	Старопетровская, 10	1827–1831	36	D_1^1	281	1,99	0,34	2,65	0,17	6,0	1,38	0,23	13,2
17	Илишевская, 46	279–287	10	P_1a	200	0,57	0,26	2,66	0,46	3,72	1,23	0,56	13,8
18	Карабаевская, 136	887	20	C_2^2	56	0,09	0,06	0,83	0,66	1,24	1,17	0,77	13,6
19	Икбазинская, 30	716–789	19	C_2^2	233	0,58	0,34	3,16	0,59	4,27	1,28	0,75	13,6
20	Мекашевская, 10	1103–1144	24	C_2^2	221	0,25	0,15	3,47	0,6	4,08	1,30	0,78	13,6
21	Буруновская, 63	2050–2067	40	C_1^1	240	0,09	0,03	3,99	0,33	4,38	1,35	0,45	13,2
22	Арланская, 45	250	10	P_1a	214	0,48	0,32	2,92	0,67	3,96	1,24	0,82	13,8
23	Дюртюлинская, 16	1398–1399	29	C_1^2	240	0,30	0,14	3,47	0,47	4,49	1,33	0,62	13,8
24	Кушнаренковская, 9	1540–1542	30	C_1^2	281	0,71	0,30	3,88	0,42	4,99	1,34	0,57	13,3
25	Югомашская, 16	1361–1368	29	C_1^2	270	0,98	0,37	3,39	0,38	4,82	1,33	0,50	13,3
26	Терменьелгинская, 39	760–790	18	P_1^s	273	0,60	0,38	3,78	0,63	4,42	1,28	0,81	13,6
27	Восточный массив, 161	760–790	18	P_1^s	298	0,47	0,28	4,44	0,60	5,35	1,24	0,74	13,6
28	Родинская	571–574	15	P_2u	300	0,79	0,45	4,0	0,57	5,38	1,26	0,72	13,7

ζ для них составляет 0,18–0,46, иногда до 1,09, что на 1–2 порядка меньше величины $PP\delta/PP\kappa$ (12,9–13,6) (см. табл. 5.6, №№ 7–16). Это указывает на теоретическую возможность протекания процесса раздоломичивания (снижения содержания магния в доломитизированных известняках и доломитах). Однако, судя по всему, этот процесс в гидрогеодинамически пассивной среде не получил сколько-нибудь существенного развития и система «карбонатные породы – $Cl-Na-Ca$ рассолы» в современную геологическую эпоху находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию.

Не способны к образованию метасоматических доломитов и инфильтрогенные $Cl-Na$ рассолы выщелачивания, которым также свойственны довольно низкие значения ζ (0,45–0,82) при величине $PP\delta/PP\kappa$ 13,2–13,8 (см. табл. 5.6, №№ 17–28). Концентрация магния в них и величина отношения rMg/rCa составляют соответственно 0,4–5,5 г/л и 0,33–0,66.

Количественная литолого-гидрогеохимическая оценка процессов доломитизации выполнена для юго-восточной части Волго-Уральского бассейна площадью 100 тыс. км². В её пределах вторичные доломиты развиты по всему разрезу палеозоя и верхнего протерозоя. Наиболее широко они представлены в нижнерифейском и верхнедевонско-турнейском комплексах, визейском и московском ярусах карбона, сакмарском ярусе нижней перми. В них установлены явные черты вторичных изменений: метасоматоз кальцита доломитом, сильная изменчивость степени доломитизации, её селективный характер в зависимости от структурных и генетических особенностей известняков.

Мощность доломитизированных пород ($h\delta n$) в отдельных стратиграфических подразделениях палеозоя колеблется от нескольких до 140 м, а в рифее достигает нескольких сотен метров. В палеозое суммарная мощность их $\Sigma h\delta n$ изменяется от 160 до 400 м, т.е. на них приходится 5–27% от общей мощности палеозойской толщи (табл. 5.7). Наиболее доломитизированной оказалась верхняя часть палеозойского разреза: нижняя пермь – верхний и средний карбон. И это представляется не случайным. Именно в карбонаты этих стратиграфических подразделений изначально поступали из эвапоритового раннепермского бассейна наиболее богатые магнием солеродные рассолы. С глубиной количество магния в рассолах, мигрирующих путём нисходящей плотностной конвекции, закономерно снижалось, что и явилось причиной меньшей степени доломитизации известняков нижней части палеозойского разреза. Вместе с тем в подэвапоритовой части разреза зоны вторично доломитизированных пород прослеживаются по вертикали в различных стратиграфических горизонтах палеозоя, что подчёркивает сквозьпластовый характер поступления магnezияльных рассолов из раннепермского солеродного бассейна.

Содержание магния в породах палеозоя Волго-Уральского бассейна, по данным А.Б. Ронова [1956], составляет 1–10% (в среднем 5%). В чистом

(хемогенном) доломите, оно равно 13,2%. Масса блока доломитизированных пород mdn мощностью $\Sigma hdn = 300$ м, площадью $S = 100$ тыс. км² при плотности пород $\rho = 2,8$ т/м³ равна $300 \text{ м} \times 10^{11} \text{ м}^2 \times 2,8 \text{ т/м}^3 = 8,4 \times 10^{13}$ т, а количество магния в них $mMg = 8,4 \times 10^{13} \text{ т} \times 0,05 = 4,2 \times 10^{12}$ т.

Таблица 5.7

**Мощность метасоматических доломитов (м)
в разрезе палеозоя Южного Предуралья**

Возраст	Нефтегазозведочная площадь							
	Туймазы	Шкапово	Сергеевка	Чекмагуш	Арлан	Татышлы	Ишимбай	Воскресенка
P_1k	38	34	17	34	30	61	22	—
P_1a	—	10	31	10	2	8	13	—
P_1as-s	37	21	—	19	10	14	140	3
C_3	52	14	5	33	35	72	5	—
C_2	141	57	48	43	19	56	50	29
C_1^{sr}	23	36	51	42	27	23	43	55
C_1^{ok}	26	17	—	26	12	39	30	50
C_1^{tl}	12	—	—	—	—	—	—	—
C_1^{t}	18	3	5	6	19	—	7	—
D_3^{fm}	51	9	—	—	18	21	7	—
D_3^{f}	—	9	—	—	8	21	14	—
D_2g	—	—	—	—	—	—	4	—
D_2e	—	2	—	—	—	—	7	—
Всего, м	398	212	157	213	189	315	342	157

Поскольку метасоматоз кальцита доломитом происходит в эквивалентных количествах, а атомная масса кальция выше, чем магния, количество перешедшего в жидкую фазу кальция будет несколько больше указанной величины. Сопоставим её с фактической массой кальция в $Cl-Na-Ca$ рассолах палеозоя и протерозоя.

Средняя мощность зоны $Cl-Na-Ca$ рассолов в палеозойской толще $hPZ = 2000$ м, концентрация кальция в них в среднем $C_{Ca}PZ = 25$ г/л, а в верхнепротерозойской — $hPR_2 = 4000$ м, $C_{Ca}PR_2 = 40$ г/л.

Объём $Cl-Na-Ca$ рассолов в палеозойских породах с пористостью $n = 0,05$ при $hPZ = 2000$ м и $S = 100000$ км² оценивается величиной $VPZ = 2 \text{ км} \times 100000 \text{ км}^2 \times 0,05 = 104 \text{ км}^3$, а масса кальция в них $m_{Ca}PZ = 10^{13} \text{ м}^3 \times 25 \text{ кг/м}^3 = 2,5 \times 10^{11}$ т. Для протерозойских отложений: $VPR_2 = 4 \text{ км} \times 100000 \text{ км}^2 \times$

$\times 0,05 = 2 \times 10^4 \text{ км}^3$, $m_{Ca}PR_2 = 2 \times 10^{13} \text{ м}^3 \times 40 \text{ кг/м}^3 = 8 \times 10^{11} \text{ т}$. Общее количество кальция в рассолах осадочной толщи составляет $\Sigma m_{Ca} \sim 10^{12} \text{ т}$.

Таким образом, резюмируя сопоставление приходим к выводу, что количества кальция, поступающего в раствор в результате процессов эпигенетической доломитизации известняков, без привлечения каких-либо других источников, в частности гидролиза алюмосиликатов, вполне достаточно для образования *Cl-Na-Ca* рассолов соответствующего геохимического облика в осадочном чехле Волго-Уральского бассейна.

Примечательно, что наиболее метаморфизованные *Cl-Na-Ca* рассолы в настоящее время имеют очень высокую величину отношения rCa/rMg (4–20), свидетельствующую о давно завершившемся процессе замещения кальция известняков магнием рассолов (рис. 5.9).

На состав захоронённой *Cl-Na-Mg* маточной рапы могут существенно повлиять гидролитические процессы в терригенных алюмосиликатных породах (альбитизация плагиоклазов, анальцимизация цеолитов и др.). Несмотря на очевидные постседиментационные преобразования терригенных осадков палеозоя Волго-Уральского бассейна (гидрослюдизация, каолинизация, альбитизация и др.), нет оснований считать, что эти процессы способны оказать сколько-нибудь значимое метаморфизирующее воздействие на состав глубокозалегающих рассолов и обеспечить формирование их существенно *Cl-Ca* облика.

В связи с этим напомним, что в подсолевом палеозое терригенные осадки по сравнению с карбонатными занимают резко подчинённое положение. В виде отдельных пластов они встречаются в эйфельском, живетском и франском ярусах девона, визейском и московском ярусах карбона. Суммарная мощность их <10–20% общей мощности разреза палеозоя.

В подобной ситуации терригенные породы следует рассматривать только в качестве дополнительного источника поступления кальция в хлоридные рассолы. Отсюда становится понятным, почему степень метаморфизации пластовых рассолов в песчаниково-алевролитовых породах обычно не выше, чем в подстилающих и перекрывающих карбонатных толщах. Высокий метаморфизирующий эффект гидро-

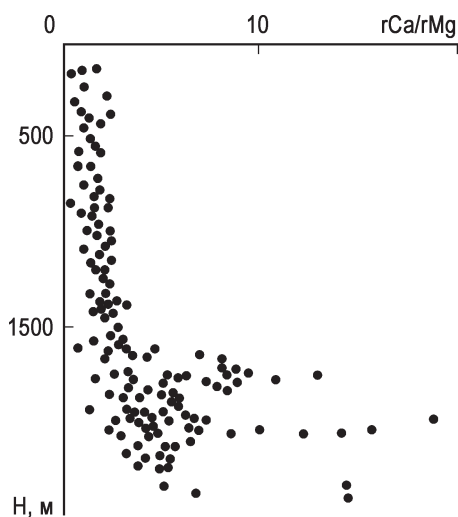


Рис. 5.9. Изменение величины отношения rCa/rMg рассолов с глубиной

литического процесса, как уже отмечалось, проявляется в межсолевых рассолах, залегающих в прослоях глин среди солей кунгурского яруса. Он вызвал превращение *Cl-Na-Mg* рассолов в *Cl-Ca-Mg* с содержанием кальция до 25–40 г/л (25–30%). Однако масса *Cl-Ca-Mg* рассолов в совершенно изолированных, гидрогеологически закрытых маломощных телах галопелитов чрезвычайно мала.

Вместе с тем, говоря о галогенезе и его геохимических последствиях, необходимо обратить внимание на следующее очень важное обстоятельство, связанное с жизнью эвапоритовых бассейнов и последующими процессами взаимодействия солеродной рапы с подсолевыми терригенно-карбонатными комплексами. Исследования С.Р. Крайнова с соавторами [2005], Л.Г. Богашовой [2007, 2011 и др.] показали, что галогенез и сопутствующие ему литолого-гидрогеохимические процессы привели не только к коренной перестройке макрокомпонентного состава подземных рассолов, но и к накоплению в них целого ряда металлов (*Pb, Zn, Cu, Cd, Sr, Ba, Ag, Hg* и др.). Концентрации некоторых из них до 3–5 порядков больше, чем в исходной морской воде. Это связано не только (и не столько) с процессами сгущения морской воды под влиянием испарения, сколько с эмиграцией микроэлементов из горных пород под влиянием фильтрующихся через них агрессивных рассолов. Указанные авторы вполне обоснованно считают, что подобные металлоносные рассолы при наличии соответствующих гидрогеохимических барьеров вполне могут обеспечить образование крупных месторождений стратиформных руд.

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ЮЖНОГО УРАЛА

6.1. Региональная гидрогеохимия Центрально-Уральского поднятия

Горно-складчатая область Южного Урала состоит из трёх субмеридиональных тектонических структур (мегазон), различающихся по своему геологическому строению, тектонике и рельефу: Западно-Уральской внешней зоны складчатости, Центрально-Уральского поднятия и Магнитогорского мегасинклинория [Пучков, 2010].

Центрально-Уральское среднегорное (800–1500 м абсолютной высоты) поднятие является наиболее крупной мегазоной герцинского Урала. В гидрогеологическом отношении оно отвечает одноимённому бассейну трещинных вод, который по геолого-тектоническим и гидрогеологическим условиям подразделяется на Башкирский, Уралтауский и Зилаирский бассейны второго порядка (рис. 6.1).

Зона гипергенеза Центрально-Уральского поднятия — самая верхняя оболочка земной коры, сложенная метаморфическими и магматическими образованиями позднего протерозоя (рифей, венд) и палеозоя (ордовик, силур, девон). Литолого-гидрогеохимическое состояние её контролирует

Условные обозначения к рис. 6.1: 1 — границы гидрогеологических структур I порядка: I — Западно-Уральский ААБ трещинно-карстовых вод, II — Центрально-Уральский бассейн трещинных вод, III — Магнитогорский бассейн трещинных вод; 2 — границы бассейнов трещинных вод II порядка: II-1 — Башкирский, II-2 — Уралтауский, II-3 — Зилаирский; 3 — крупные ГМи; 4 — обводнённые разломы; 5 — Бельская впадина (Б), Каратауское поднятие (К); 6 — проявления и месторождения минерализованных вод (треугольники — минеральные источники, залитые кружки — скважины, линии — глубокие скважины с рассольными водами на нефтеразведочных площадях): 1 — Катав-Ивановский источник, 2 — Ассинское месторождение, 3 — Тереклинский источник, 4 — Аскынский источник, 5 — Архлатышская площадь, 6 — Ташастинский источник, 7 — Красноусольское месторождение, 8 — Кулгунинская скважина, 9 — Мулдаккульское месторождение, 10 — Иштугановская площадь, 11 — Асташская площадь, 12 — Уральская площадь, 13 — скважина «Урал-Тау», 14 — Сакмарская площадь; 7 — гидрогеологические разрезы зоны гипергенеза

ется комплексом взаимосвязанных процессов физического, химического и биологического выветривания, протекающих в нормальных *РТ*-условиях. Характер, интенсивность и направленность этих процессов в значительной степени определяются подземными водами, генетически связанными с питающими их атмосферными осадками. Инфильтрационные метеогенные воды являются главным мобильным компонентом зоны гипергенеза, выполняя две различные, но одинаково важные функции — активной геохимической среды при взаимодействии с породами, с одной стороны, и транспортирующего агента, обеспечивающего удаление продуктов дезинтеграции пород из литолого-гидрогеохимической системы «вода — порода — газ — ОВ» — с другой.

Значительная часть Центрально-Уральского бассейна находится в условиях избыточного увлажнения. Годовое количество атмосферных осадков (500—750 мм и более), являющихся основным источником питания подземных вод зоны экзогенной трещиноватости, существенно превышает испарение (380—400 мм/год). Количество осадков, формирующих подземный сток, составляет 120—170 мм/год (30—53% годовой суммы).

В условиях среднегорного, отчасти низкогорного (южные части Уралауского и Зилаирского бассейнов) расчленённого рельефа пути перемещения инфильтрогенных вод в горных породах невелики (сотни метров — километры). Уровень подземных вод в сглаженном виде повторяет формы рельефа. Направление движения их зависит также и от структурного фактора. Скорость движения трещинно-грунтовых вод U , по мере уменьшения крутизны склонов и связанной с ней величины гидравлического градиента, снижается от 10 n до n м/сут. Максимальна U (n км/сут) в карбонатных породах, слагающих внутроструктурные карстовые бассейны. Исходя из этого, период полного водообмена в гидродинамически активных трещинных системах зоны гипергенеза <1 года.

Мощность зоны региональной трещиноватости, находящейся в сфере воздействия гипергенных процессов выветривания, обычно составляет 40—60 м. В крепких разностях пород с жёсткими связями (кварциты, кремнистые сланцы, кварцевые песчаники, конгломераты, кварцевые порфиры и порфириты и др.) в условиях сильной пликативной и дизъюнктивной дислоцированности она достигает 100—150 м, а в карбонатных осадках — 300 м и более.

Основным типом гидрогеологических структур бассейна являются метаморфические гидрогеологические массивы (ГМм), сложенные первично-осадочными формациями верхнего протерозоя и палеозоя. Интрузивные массивы (ГМи), представленные ультраосновными образованиями серпентинитового состава, известны в Зилаирском синклинии. ГМм и ГМи соответствуют выходам на поверхность нижнего этажа фундамента Уральской ГСО. Существует также целый ряд внутроструктурных карстовых бассейнов, приуроченных к карбонатным породам верхнего протерозоя

Башкирского антиклинория и палеозоя Зилаирского синклинория. Гидрогеологические условия зоны гипергенеза Центрально-Уральского поднятия показаны на рисунках 6.2, 6.3 и 6.4.

Зона региональной трещиноватости пересекается разломами и сопровождаемыми их локальными зонами тектонического дробления и расщелачивания пород, которые могут быть обводнены на значительно большую глубину в основном за счёт гидравлической связи с зоной выветривания. Этим обусловлено геохимическое сходство трещинно-жильных (локально-трещинных) вод зон разломов, развитых в приповерхностной части зоны гипергенеза, с регионально-трещинными водами зоны выветривания.

Геохимия подземных вод Южного Урала определяется разнообразием природных условий, расчленённым горным рельефом, интенсивным водообменом в магматических и сильно метаморфизованных осадочных породах, находящихся под влиянием дренирующего воздействия местной гидрографической сети. В результате взаимодействия инфильтрующихся атмосферных осадков с различными по литологии, возрасту и генезису породами на Южном Урале в зоне гипергенеза формируются холодные ($4-6^{\circ}\text{C}$) $\text{O}_2\text{-N}_2$ пресные воды разнообразного ионно-солевого состава (рис. 6.5, табл. 6.1).

Атмосферные осадки служат не только главным источником питания подземных вод зоны гипергенеза, но и существенным источником поступления в них растворённых веществ. Средняя годовая M осадков на Южном Урале составляет 20 мг/л. Они имеют смешанный состав главных ионов, среди которых преобладающими являются сульфатный (50,0–51,3%, или 4,9–7,2 мг/л) и кальциевый (37,7–48,1%, или 1,2–2,8 мг/л). Среди анионов второе место занимает хлоридный ион (26,5–28,9%, или 1,9–3,0 мг/л), третье — гидрокарбонатный (20,1–23,5%, или 2,9–3,6 мг/л), а среди катионов, соответственно, натрий (29,2–31,4%, или 1,4–2,3 мг/л) и магний (22,7–30,8%, или 0,6–0,8 мг/л). Воды относятся к типу II (сульфатно-натриевому). Величина pH изменяется в пределах 5,8–6,2, концентрация CO_2 9–16, O_2 3–6 мг/л. Содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — соли континентального происхождения — составляет 17–46%, CaSO_4 и MgSO_4 — солей смешанного континентально-техногенного происхождения — 35–60%, а NaCl — соли морского происхождения — 14–31%. Общее количество минеральных веществ, поступающее с осадками на 1 км² поверхности, составляет 8–15 т/год, а в районах атмотехногенных воздействий (г. Белорецк) — до 41 т/год.

M подземных вод зоны экзогенной трещиноватости Центрально-Уральского поднятия изменяется от первых десятков до 300–500, иногда 700 мг/л. В гидрогеологически «открытых» районах, на обнажённых гребнях хребтов и водоразделах, а также грубообломочных делювиальных шлейфах вдоль гребней хребтов и у подножий склонов выпадающие жидкие осадки, частично воды ручьёв, стекающих со склонов, сразу же поглощаются трещинами и межглыбовыми промежутками труднорастворимых

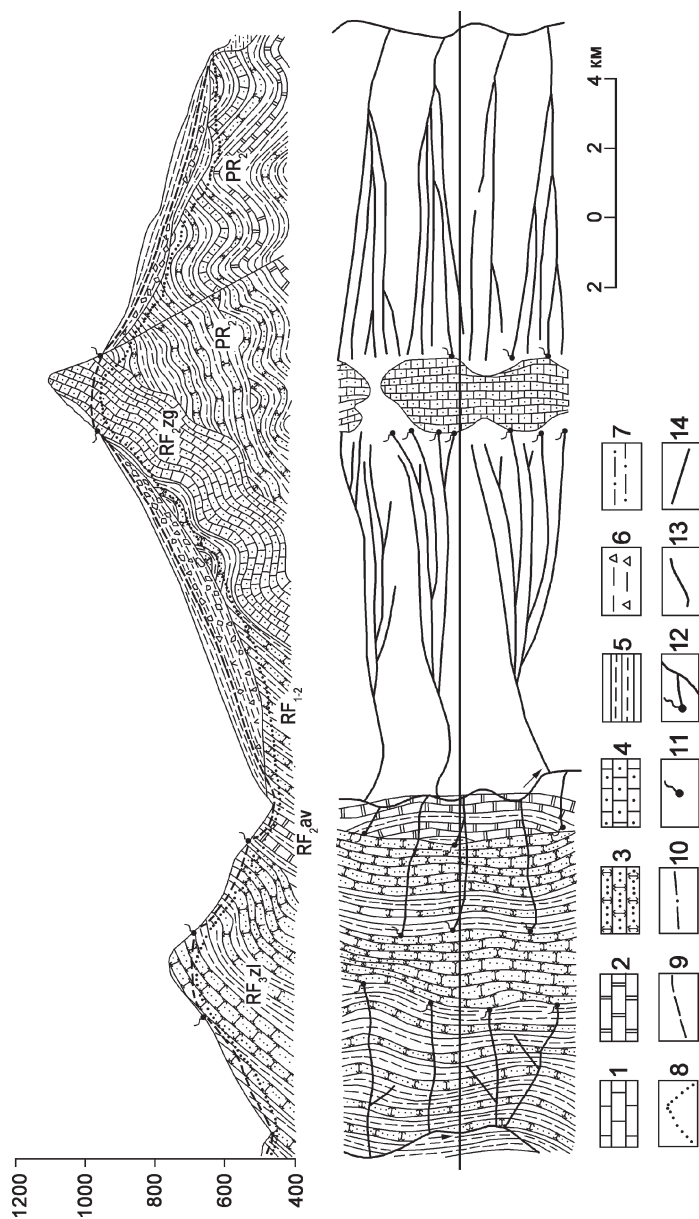


Рис. 6.2. Схема условий залегания и разгрузки подземных вод на площади развития слабометаморфизованных (песчаниково-сланцевых) толщ восточной части Башкирского и смежных районов Уралтауского антиклинориев (см. рис. 6.1, разрез I). По В.Ф. Ткачёву [Гидрогеология СССР. Т. XV, 1972]

Условные обозначения: 1–7 — породы: 1 — известняки, 2 — доломиты, 3 — песчаники, 4 — кварциты и кварцитовидные песчаники, 5 — сланцы, 6 — элювиально-делювиальные отложения, 7 — коры выветривания; 8 — границы зоны региональной трещиноватости; 9–10 — уровень подземных вод: 9 — безнапорных, 10 — напорных; 11 — источник; 12 — гидрографическая сеть; 13–14 — границы: 13 — литологические, 14 — гидростратиграфические

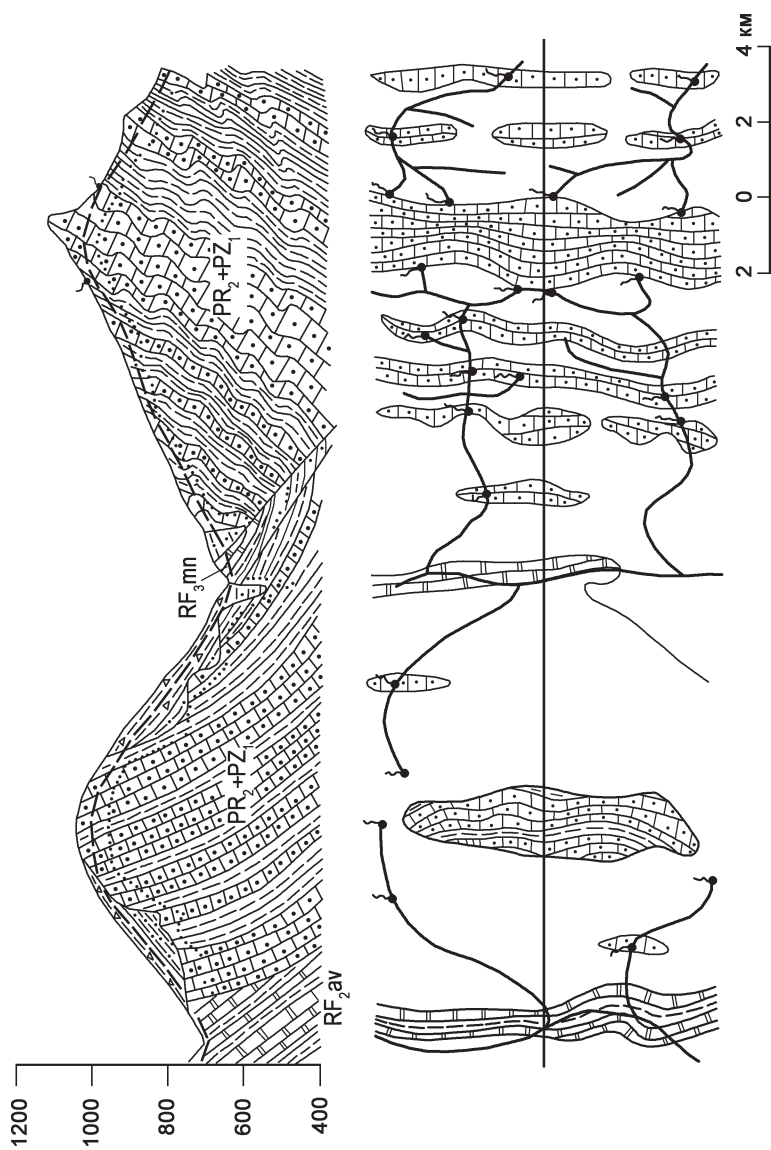


Рис. 6.3. Схема условий залегания и разгрузки подземных вод на площади распространения метаморфических пород Уралтауского антиклинария (см. рис. 6.1, разрез 2). По В.Ф. Ткачёву [Гидрогеология СССР. Т. XV, 1972]

Условные обозначения см. на рис. 6.2

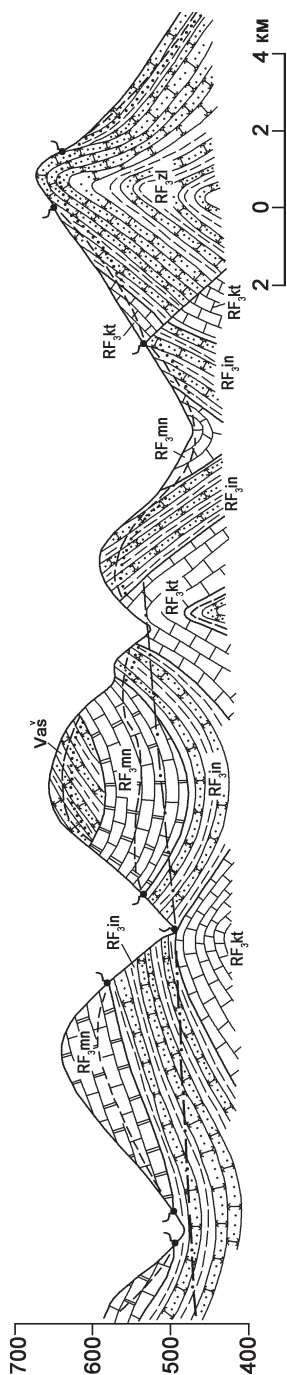


Рис. 6.4. Схема условий залегания и разгрузки подземных вод на площади развития карбонатных и песчаниково-сланцевых толщ западной части Башкирского антиклинария (см. рис. 6.1, разрез 3). По В.Ф. Ткачёву [Гидрогеология СССР. Т. XV, 1972]

Условные обозначения см. на рис. 6.2

Условные обозначения к рис. 6.5: 1–12 — химический состав и *M* подземных вод: 1 — гидрокарбонатный кальциевый, магниевый-кальциевый и натриево-кальциевый (<0,5 г/л); 2 — гидрокарбонатный, хлоридно-гидрокарбонатный, реже сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый-натриевый, натриево-кальциевый, реже трёхкомпонентный (<0,1 г/л); 3 — гидрокарбонатный кальциевый-натриевый, натриево-кальциевый (<0,1 г/л); 4 — гидрокарбонатный, сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый (<0,1 г/л); 5 — гидрокарбонатный кальциевый, магниевый-кальциевый, реже натриево-кальциевый (0,1–0,3 г/л); 6 — гидрокарбонатный магниевый (0,1–0,5 г/л); 7 — гидрокарбонатный магниевый-кальциевый, кальциевый-магниевый, натриево-кальциевый (0,3–0,5 г/л); 8 — хлоридно-гидрокарбонатный, реже сульфатно-гидрокарбонатный с переменным двухкомпонентным катионным составом (0,5–1 г/л); 9 — гидрокарбонатно-сульфатный, сульфатно-гидрокарбонатный трёхкомпонентный катионный состав с преобладанием натрия (0,5–1 г/л); 10 — гидрокарбонатный, редко сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый, натриево-кальциевый (<1 г/л); 11 — сульфатно-хлоридный, хлоридно-сульфатный трёхкомпонентный катионный состав, часто с преобладанием натрия (1–3 г/л); 12 — хлоридно-гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-хлоридный, иногда сульфатно-хлоридный, хлоридно-сульфатный двух- и трёхкомпонентный катионный состав (<10 г/л); 13 — гидрогеохимические границы; 14 — границы между гидрогеологическими структурами первого порядка: I — Западно-Уральский адартезианский бассейн, II — Центрально-Уральский бассейн трещинно-жилных вод с бассейнами второго порядка: II–1 — Башкирский, II–2 — Зилаирский, II–3 — Уралтауский, III — Магнитогорский бассейн трещинных вод

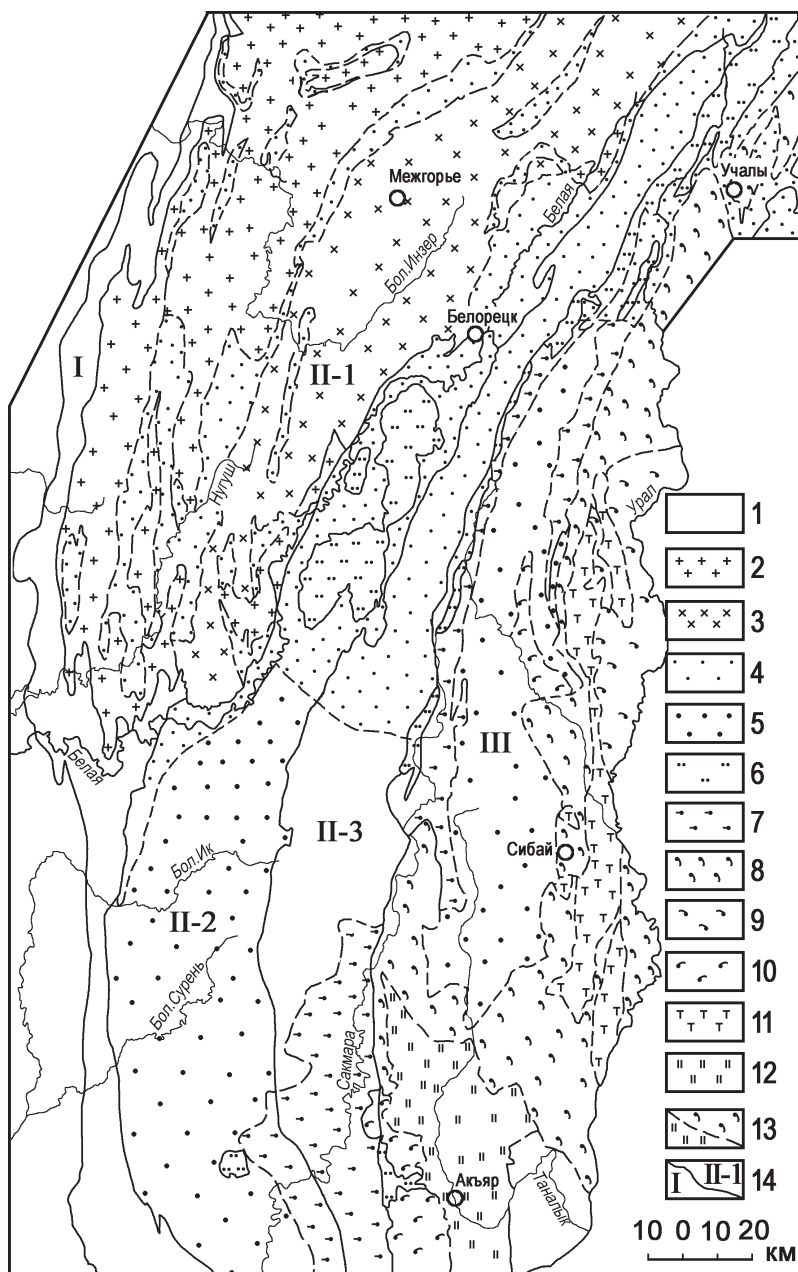


Рис. 6.5. Гидрогеохимическая карта зоны активной трещиноватости Южного Урала [Абдрахманов, Попов, 2010]

Таблица 6.1
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ЦЕНТРАЛЬНО-УРАЛЬСКОГО ПОДНЯТИЯ

№№ проб	Абс. отм, м	Водоносные породы, возраст	M, мг/л	Ингредиенты, мг/л, %-моль						Индекс состава воды
				HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	700	Кварциты, $PR_2 + PZ_1$	74	36,61 62,5	16,33 35,4	0,7 2,1	6,81 36,2	1,34 11,7	11,7 52,1	SC_{CaNa}
2	980	Кварциты, PR_2zg	31	12,20 45,5	6,72 31,8	3,54 22,7	3,00 34,1	1,82 34,1	3,22 31,8	Cl/SC_{NaMgCa}
3	785	Кварциты, PR_2	71	30,51 50,0	5,76 12,0	13,47 38,0	2,00 10,0	7,86 40,0	11,50 50,0	Cl/SC_{NaMg}
4	640	Кварциты, PR_3	79	48,81 73,4	6,72 12,8	5,32 13,8	10,02 45,9	5,96 45,0	2,30 9,1	SC_{MgCa} Cl_{IIIa}
5	1060	Кварцито-песчаники, PR_2zg	67	24,40 43,5	22,57 51,1	1,77 5,4	16,03 87,0	1,34 12,0	0,22 1,0	SC_{Ca} Cl_{IIIa}
6	680	Кварциты, $PR_3 + PZ_1$	69	36,61 66,7	10,09 23,3	3,19 10,0	6,33 35,0	1,29 11,8	11,04 53,2	SC_{CaNa}
7	590	Песчаники, PZ_{1+2}	67	36,61 67,4	11,53 27,0	1,77 5,6	7,82 43,8	2,92 27,0	6,0 29,2	SC_{MgNaCa}
8	1100	Кварцито-песчаники, PR_2zg	33	9,8 29,9	15,37 59,8	1,95 10,3	4,1 62,5	1,22 31,3	0,46 6,2	Cl_{MgCa} Cl_{IIIa}
9	530	Песчаники, $Va\check{s}$	31	18,13 68,2	2,4 11,1	3,19 20,4	4,01 45,5	1,22 22,7	2,07 31,8	Cl/SC_{NaMgCa}
10	380	Песчаники, $Va\check{s}$	58	24,41 50,6	11,53 30,4	5,32 19,0	4,01 25,3	1,22 12,7	11,27 62,0	SC_{CaNa}
11	640	Сланцы, $PR_3 + PZ_1$	83	48,81 72,1	5,28 9,9	7,09 18,0	8,82 39,6	2,68 19,8	10,35 40,6	SC_{CaNa}

Таблица 6.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	730	Сланцы серицито-кварцевые, $PR_3 + PZ_1$	61	39,66 74,7	5,76 13,8	3,55 11,5	1,0 5,7	9,24 87,4	1,38 6,9	C_{IIIa}^{Mg}
13	500	Сланцы глинисто-хлоритовые, PZ_{1+2}	69	13,42 21,6	28,82 58,8	7,09 19,6	8,82 43,1	2,68 21,6	8,3 35,3	SC_{II}^{MgNaCa}
14	520	Сланцы, PZ_{1+2}	139	36,61 29,4	54,76 55,9	10,64 14,7	20,04 52,6	4,01 17,4	13,11 30,0	SC_{II}^{NaCa}
15	520	Песчаники, PZ_{1+2}	179	6,74 8,09	22,09 19,57	103,7 72,34	17,71 31,43	21,44 43,67	7,42 24,9	SC_{II}^{MgNaCa}
16	560	Сланцы, $PR_3 + PZ_1$	127	79,32 76,9	9,61 11,8	6,73 11,3	18,44 54,4	4,98 24,3	8,28 21,3	C_{II}^{MgNaCa}
17	595	Сланцы кварцево-сланцевые, $PR_3 + PZ_1$	197	97,63 60,5	48,03 37,8	1,6 1,7	18,04 34,0	9,73 30,3	21,7 35,7	SC_{II}^{MgNaCa}
18	600	Сланцы, $PR_3 + PZ_1$	202	143,4 90,4	7,20 5,8	3,55 3,8	35,07 65,8	9,12 28,2	3,68 6,0	C_{I}^{MgCa}
19	500	Песчаники, $PR_3 + PZ_1$	249	177,0 90,4	5,28 3,4	7,09 6,2	39,28 61,1	9,24 23,7	11,3 15,2	C_{I}^{MgCa}
20	600	Песчаники, PR_2	125	82,37 83,3	8,16 10,5	3,54 6,2	19,84 61,1	3,65 18,5	7,59 20,4	C_{I}^{NaCa}
21	480	Сланцы, $PR_3 + PZ_1$	185	115,9 77,9	18,73 16,0	5,32 6,1	24,05 49,1	8,51 28,7	12,4 22,2	C_{I}^{NaMgCa}
22	533	Песчаники кварц-полевошпатовые, $PR_3 + PZ_1$	741	499,8 87,1	20,17 4,5	28,01 8,4	35,1 18,6	20,1 17,6	137,9 63,6	C_{I}^{Na}
23	520	Песчаники, PZ_{1+2}	396	268,5 88,0	19,69 8,2	6,74 3,8	57,11 53,4	14,96 23,0	29,0 23,6	C_{I}^{MgNaCa}
24	590	Сланцы, $PR_3 + PZ_1$	232	158,7 86,9	9,61 6,7	6,73 6,4	34,67 57,9	7,42 20,4	14,95 21,7	C_{I}^{MgNaCa}

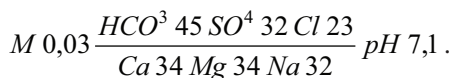
Таблица 6.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25	310	Доломиты, PR_2mi	371	280,7 95,8	4,80 2,1	3,55 2,1	52,10 53,5	24,32 41,1	5,98 5,4	C_{MgNaCa}^I
26	400	Известняки, $S+D$	328	222,7 87,1	12,01 6,0	10,28 6,9	61,72 71,1	8,51 16,2	12,65 12,7	C_{Ca}^{Ca}
27	389	Известняки, $S+D$	498	134,2 31,5	181,56 54,2	35,46 14,3	40,08 28,7	9,36 11,0	96,82 60,3	SC_{CaNa}^{Ca}
28	320	Известняки, $S+D$	306	207,5 87,0	19,69 10,5	3,55 2,5	59,32 75,7	6,2 13,0	10,12 11,3	C_{Ca}^{Ca}
29	510	Известняки, $S+D$	251	180,0 92,2	9,61 6,2	1,77 1,6	48,1 75,0	7,3 18,7	4,6 6,3	C_{Ca}^{Ca}
30	280	Доломиты, PR_2mi	299	195,3 79,6	36,98 19,1	1,77 1,3	50,50 70,0	11,43 26,1	3,25 3,9	C_{MgCa}^{Mg}
31	540	Известняки, PR_2av	356	250,8 91,9	12,48 5,8	3,55 2,3	60,12 57,4	25,17 39,6	3,67 3,0	C_{Ca}^{Mg}
32	450	Серпентиниты	515	414,9 97,4	3,84 1,2	3,55 1,4	19,84 14,2	72,72 85,7	0,23 0,1	C_{Mg}^{Mg}
33	690	Перидотиты	205	149,5 87,8	13,93 10,4	1,77 1,8	2,80 5,0	27,36 80,6	9,2 14,4	C_{Mg}^{Mg}
34	580	Перидотиты	443	292,9 76,2	4,80 1,6	49,64 22,2	16,03 12,7	53,14 69,4	26,0 17,9	CIC_{Mg}^{Mg}
35	780	Кварциты, PR_2	269	188,6 95,2	7,20 4,6	0,18 0,2	4,0 6,2	1,70 4,3	66,92 89,5	C_{Na}^{Na}
36	470	Сланцы углисто-глинистые, PR_{2+2}	277	61,03 25,1	95,59 49,9	35,46 25,0	11,02 13,8	5,35 11,0	69,0 75,2	CIC_{Na}^{Na}
37	630	Кварциты, $PR_3 + PR_1$	208	48,81 26,4	57,64 39,6	36,52 34,0	8,82 14,5	4,01 10,9	52,0 74,6	$CCIS_{Na}^{Na}$
38	330	Мергели, PR_2kt	457	292,9 82,5	29,78 10,6	14,18 6,9	44,09 38,0	7,30 10,3	68,99 51,7	C_{CaNa}^{Ca}

кристаллических пород. В этом случае гидрогеохимическое влияние атмосферных вод наиболее значимо: компоненты их ионно-солевого состава вместе с растворителем сразу же поступают в подземные воды. При этом общий вклад минеральных веществ метеорного происхождения в *М* ультрапресных вод достигает 30–50% и более. Особенно велика доля атмосферных осадков (до 70–90%) в формировании сульфатного, хлоридного, иногда кальциевого ионов подземных вод.

На геохимический облик подземных вод зоны гипергенеза, кроме ландшафтно-климатических особенностей, решающее влияние оказывает минеральный состав водовмещающих пород, дренируемых реками в пределах местных областей питания и разгрузки.

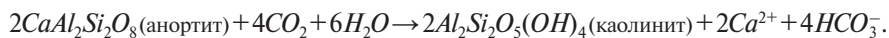
Наименее минерализованные ультрапресные воды (*М* 30–80 мг/л) характерны для геохимически малоактивных сред: кварцитов, кварцевых песчаников, кремнистых и слюдисто-кварцевых сланцев (см. табл. 6.1, №№ 1–13). Содержание в породах SiO_2 достигает 70–95%. Однако при их выщелачивании в нормальных *РТ*-условиях, вследствие очень низкой растворимости кремнезёма (*n* мг/л) силикатные или силикатно-гидрокарбонатные воды не образуются. Циркулирующие в этих породах воды имеют сульфатно-гидрокарбонатный, гидрокарбонатный, реже хлоридно-гидрокарбонатный или смешанный (трёхкомпонентный) анионный состав. Среди катионов преобладают кальций и натрий, нередко к числу главных ионов (>20%) принадлежит и магний. Солевой состав большинства проб ультрапресных вод представлен $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ (до 50–70%). В водах всегда присутствуют сульфаты в количестве 10–30, иногда до 60%, а также *NaCl* от 2–5 до 20, редко 40%. Основной вклад в формирование *М* этих ультрапресных вод вносит гидрокарбонатный ион (10–50 мг/л), который имеет в основном биохимическую природу. Значимую роль в поступлении других ионов, содержащихся в невысоких концентрациях, играют атмосферные осадки. Воды чаще всего относятся к типу II, реже — IIIа или I, но выраженному слабо ($NaHCO_3 < 15\%$). Иллюстрацией сложного химического состава вод служит источник, вытекающий из кварцитов верхнего протерозоя:



Ещё большим геохимическим разнообразием с *М* до 300–500 мг/л отличаются воды алюмосиликатных и силикатных метаморфических и магматических образований (см. табл. 6.1, №№ 14–24). Породообразующие компоненты их в порядке убывания представлены: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O и K_2O . Общее содержание в породах кальция, магния, натрия и калия (в виде окислов), являющихся главными катионами подземных вод, достигает 10–20%. В плагиоклазсодержащих слюдисто-кварцевых сланцах содержание щелочных компонентов, находящихся очевидно на межслоевых позициях, достигает 10, а щёлочноземельных — 5%.

Основной формой химического выветривания алюмосиликатных пород, как известно, являются гидролитические процессы. Они заключаются в замещении ионов щелочных и щёлочноземельных металлов в кристаллической решётке минералов ионом водорода, как имеющим наименьшие размеры ионного радиуса. При этом главным источником ионов H^+ является диссоциация угольной кислоты и частично самой воды. В результате в зависимости от состава алюмосиликатного (и силикатного) вещества из пород в раствор будут поступать натрий (из альбита), кальций (из анортита), калий (из ортоклаза) и магний (из оливина). Гидрокарбонатные же ионы, как и в других гидрогеологических структурах Урала, образуются из воды и CO_2 биохимического и воздушного происхождения.

В результате углекислотного выветривания пород, в минеральном составе которых присутствуют кальциевые (основные) алюмосиликаты (анортит и др.), формируются HCO_3 -Ca воды:



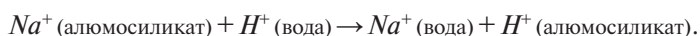
Воды HCO_3 -Ca состава с $M < 0,1$, реже до 0,3 г/л, наиболее широко распространены в Зилайрском синклинии, где связаны с терригенными породами и сланцами зилайрской свиты (D_3-C_1), силура и ордовика. Они также занимают значительные площади в метаморфических кварцито-песчаниковых и сланцевых толщах Уралтауского бассейна. Здесь M их достигает 0,5 г/л и имеет тенденцию роста в южном направлении по мере снижения абсолютных отметок рельефа и уменьшения количества атмосферных осадков.

HCO_3 -Ca и HCO_3 -Mg-Ca воды свойственны также закарстованным карбонатным породам протерозоя Башкирского антиклинория, а также силура и девона Зилайрского синклинии (см. табл. 6.1, №№ 25–31).

В скважинах глубиной до 60–80 м M воды в 1,2–1,5 раза выше, чем источников, и достигает 0,7–0,8 г/л. Такое различие в содержании солей в водах объясняется тем, что источники дренируют преимущественно верхнюю наиболее динамичную часть трещинно-грунтового потока, тогда как скважины захватывают и более глубокие его части.

С ростом M кислородно-азотного HCO_3 -Ca раствора степень насыщения его относительно $CaCO_3$ возрастает, и когда величина M достигает 0,6 г/л, а pH 7,4, индекс неравновесности становится равным нулю [Шварцев, 1998]. В этом состоянии подземные воды насыщены $CaCO_3$, который может выпадать из раствора. В условиях гумидного климата Южного Урала насыщение маломинерализованных подземных вод зоны гипергенеза $CaCO_3$ почти никогда не достигается.

В натриевых алюмосиликатах обменная гидролитическая реакция протекает по следующей схеме:



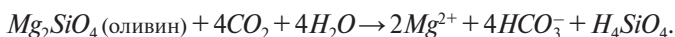
В результате в зоне выветривания, где породы подвержены сильному разрушению под влиянием атмосферной и биохимической CO_2 , минеральных и органических кислот и других факторов, происходит образование содовых вод. Ниже приводится химический состав источника, приуроченного к песчаникам ашинской серии венда, слагающей восточную часть Башкирского антиклинария:

$$M\ 0,07 \frac{HCO^3\ 50\ SO^4\ 31\ Cl\ 19}{Na\ 62\ Ca\ 25\ Mg\ 13} pH\ 7,2.$$

Эта вода относится к содовому типу, но выраженному слабо ($NaHCO_3$ 12%).

Региональные гидрогеохимические исследования показали, что «чистые» содовые воды не свойственны алюмосиликатным породам Южного Урала. Содержание $NaHCO_3$ в подземных водах, как правило, <20–30% (5–40 мг/л). Среди карбонатных солей главная роль принадлежит не $NaHCO_3$, а $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. И только в очень редких случаях количество соды достигает 50%, или 400 мг/л (см. табл. 6.1, № 22).

В богатых магнием (MgO 30–45%) ультраосновных силикатных образованиях (перидотитах, пироксенитах, серпентинитах и др.) образуются HCO_3 - Mg воды (см. табл. 6.1, №№ 32–34). M их чаще всего <0,3–0,4 г/л, а механизм образования сходен с таковым HCO_3 - Na и HCO_3 - Ca вод в алюмосиликатных породах. Отличием же служит то, что вторичные новообразования в виде каолинита при гидролизе силикатов не появляются:



Вода источника, связанного с крупной интрузией ультрабазитов (массив Крака) южнее г. Белорецк, имеет следующий оригинальный состав:

$$M\ 0,26 \frac{HCO^3\ 100}{Mg\ 94\ Ca\ 6} pH\ 7,5.$$

Как видно, эта вода представляет собой почти «чистый» HCO_3 - Mg раствор. Однако, несмотря на очень высокое относительное содержание в водах Mg^{2+} (94%), абсолютная концентрация его, по причине низкой M вод, невелика (25–75 мг/л), что отвечает 160–400 мг/л соли $Mg(HCO_3)_2$. Так как в состав ультраосновных пород входят не только магниевые, но и кальциевые минералы (CaO до 2,0–3,5%), в HCO_3 - Mg водах всегда присутствует кальций до 10–15%. Наиболее широко HCO_3 - Mg воды развиты в Зилаирском синклинии, где связаны с ультраосновными породами.

В результате каолинизации калиевых полевых шпатов, содержание которых в породах достигает 5–9%, теоретически могли бы образоваться HCO_3 - K воды по реакции:



Однако на Урале и в природе вообще образование подземных HCO_3-K вод, за редким исключением, не происходит вследствие биологической активности калия. Из вод он извлекается корневой системой растений, а при их отмирании накапливается в гумусовом слое. В исследуемом регионе это подтверждается опытными данными: содержание K^+ в пробах водных вытяжек из почвогрунтов плато Уралтау, отобранных с глубины 0,05–0,8 м, составляет 15,8–18,2 и даже 42,9% при M вытяжек 13–45 мг/100 г породы. Миграционные возможности K^+ ограничиваются ещё и тем, что он входит в кристаллическую решётку образующихся при выветривании силикатов вторичных глинистых минералов.

Таким образом, гидролитические процессы в алюмосиликатных и силикатных породах Южного Урала ведут к образованию гидрокарбонатных вод с низкой M разнообразного катионного состава. Среди них более простой (монокатионный) состав обычно имеют HCO_3-Mg , реже HCO_3-Ca воды. Следствием гидролитических процессов служат каолиновые коры выветривания по магматическим и метаморфическим породам алюмосиликатного состава.

Нередко катионный состав подземных вод в открытых гидрогеологических системах зоны гипергенеза отличается от вещественного состава вмещающих пород. Например, в известняках и кварцитах иногда обнаруживаются изначально не свойственные им HCO_3-Mg и HCO_3-Na воды (см. табл. 6.1, №№ 35–38). Причиной подобных литолого-гидрогеохимических несоответствий является перелив вод из окружающих алюмосиликатных пород, где они образуются гидролитическим путём.

С позиции гидролитической концепции формирования химического состава подземных вод зоны гипергенеза Центрально-Уральского бассейна хорошо понятны корреляционные зависимости между отдельными гидрогеохимическими параметрами (табл. 6.2).

Таблица 6.2

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ МАТРИЦА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ЦЕНТРАЛЬНО-УРАЛЬСКОГО ПОДНЯТИЯ ($N=38$)**

Параметры	Абс. отм., м	M , мг/л	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+
Абс. отм., м	1	–0,58	–0,50	–0,23	–0,15	–0,55	–0,23	–0,21
M , мг/л		1	0,90	0,31	0,20	0,69	0,58	0,47
HCO_3^-			1	–0,10	–0,09	0,70	0,65	0,15
SO_4^{2-}				1	0,33	0,06	–0,11	0,74
Cl^-					1	–0,06	0,24	0,31
Ca^{2+}						1	0,09	0,04
Mg^{2+}							1	–0,09
Na^++K^+								1

Очень сильная, близкая к функциональной положительная связь ($r +0,90$) характерна для M и гидрокарбонатного иона (рис. 6.6). Стохастические, средние по силе положительные связи ($r +0,47...+0,69$) наблюдаются между $M-Ca^{2+}$, $M-Mg^{2+}$, $M-Na^{+}$, а также $HCO_3^{-}-Ca^{2+}$ ($r +0,70$), $HCO_3^{-}-Mg^{2+}$ ($r +0,65$).

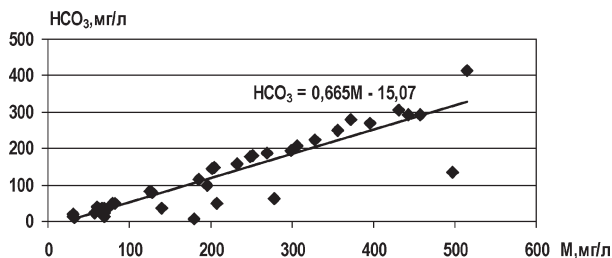


Рис. 6.6. Связь между содержанием HCO_3^{-} и M подземных вод

Заслуживает внимания установленная зависимость величины M , концентрации гидрокарбонатного и кальциевого ионов от гипсометрического положения источников. Связь этих параметров с абсолютными отметками выходов подземных вод средняя по величине, отрицательная по знаку ($r -0,50...-0,58$). Она является отражением высотной гидрогеологической поясности Центрально-Уральского поднятия, характеризующегося наибольшей приподнятостью рельефа относительно других тектонических структур Южного Урала.

От среднегорья к низкогорью с уменьшением высоты хребтов наблюдается снижение крутизны склонов от $45-50$ до $10-15^{\circ}$ и, как следствие, уменьшение глубины залегания вод в зоне экзогенной трещиноватости от 80 до 20 м. Одновременно изменяется величина соотношения $h/L = I$, где h — снижение уровня подземных вод (м), L — расстояние (м), на котором оно происходит. Отношение h/L представляет собой гидравлический градиент I , который является важным гидродинамическим параметром, входящим в формулу действительной скорости движения подземных вод: $U = K_{\phi} \times I / n_0$, где K_{ϕ} — коэффициент фильтрации пород (м/сут), n_0 — связанное пустотное пространство пород (доли единицы).

Обратимся к поведению гидродинамических параметров в различных по высоте зонах Центрально-Уральского поднятия. От среднегорья к низкогорью закономерно уменьшается величина h и увеличивается величина L так, что $h_1 > h_2 > h_3$, а $L_1 < L_2 < L_3$ (рис. 6.7). Всё это неизбежно ведёт к снижению гидравлического градиента I : $I_1 (0,04-0,05) > I_2 (0,02-0,03) > I_3 (0,02-0,01)$. В результате при близких величинах K_{ϕ} и n_0 пород происходит снижение скорости движения трещинных вод U от $n \times (10^2-10^1)$ в среднегорной зоне I до $n \times (10^1-10^0)$ в переходной зоне II и до n м/сут в низкогорной зоне III. Следует также отметить, что при переходе от зоны I к зоне

III происходит увеличение мощности элювиально-делювиальных покровных отложений, уменьшение щебнистости и каменистости горных почв, усиление кольматации трещин метаморфических пород глинистыми продуктами выветривания. Всё это приведёт к ещё большему уменьшению градиента.

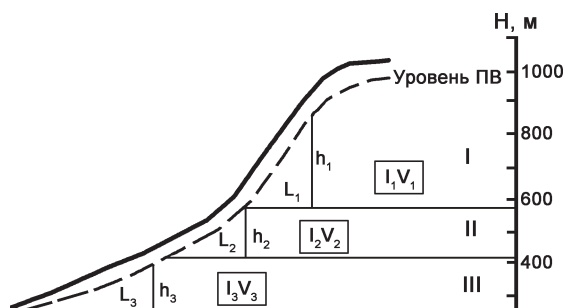


Рис. 6.7. Принципиальная схема высотной гидродинамической зональности Центрально-Уральского поднятия

В результате происходит увеличение сроков полного водообмена в горных породах от десятков суток до года и, как следствие, рост концентрации главных ионов воды и её M . Наиболее резко он происходит в переходной зоне II. Так, от среднегорья к низкогорью концентрация Ca^{2+} увеличивается от 3–5 до 50–60, HCO_3^- — от 5–20 до 200–300, а M — от 20–50 до 300–500 мг/л.

Таким образом, высотная гидрогеохимическая поясность Урала является следствием динамики подземных вод или, иначе говоря, подчинена высотной гидродинамической поясности. Аналогичная зависимость M и ионно-солевого состава трещинно-грунтовых вод от абсолютной высоты источников была установлена и в других складчатых областях [Кириухин, Толстихин, 1987; Кириухин и др., 1989; Степанов, 1989; Шварцев, 1998] и, следовательно, представляет общую закономерность.

6.2. Кинетика гидролитических процессов

Гидролитические процессы, заключающиеся в обмене ионов H^+ раствора на ионы Na^+ в кристаллической решётке алюмосиликатов¹, играют исключительно важную роль в формировании химического состава мало-минерализованных подземных вод зоны гипергенеза Южного Урала.

¹ Считается, что водород в водных растворах присутствует не как свободный ион H^+ , а в виде соединения с водой — иона гидрооксония (H_3O^+).

Теоретическое и экспериментальное обоснование механизма гидролитического взаимодействия воды с силикатными породами приведено в работах О.А. Алекина, В.А. Алексеева, Р.М. Гаррелса, Дж. Дривера, Г.Н. Даниловой, У.Д. Келлера, К.В. Корренса, С.Р. Крайнова, Л.А. Матвеевой, Ж. Педро, Р.Д. Пиккеринга, Е.В. Посохова, С.Л. Шварцева и др. К наиболее важным положениям, касающимся кинетики гидролитических процессов, относятся следующие.

Подземные воды, независимо от величины M и химического состава, всегда неравновесны по отношению к участвующим в гидролитических процессах первичным эндогенным и метаморфическим силикатам (альбиту, анортиту, олигоклазу, оливину и др.), но равновесны по отношению к образующимся при гидролизе термодинамически устойчивым в зоне гипергенеза вторичным минералам (каолиниту, гиббситу, галлуазиту, окисным и гидроокисным минералам железа и алюминия), растворимость которых много меньше исходных. Из этого следует, что образующиеся при углекислотном выщелачивании полевых шпатов околонейтральные и слабокислые гидрокарбонатные воды растворять вторичный минерал (в общем случае — каолинит) уже не могут.

Степень равновесности или неравновесности природных вод по отношению к различным первичным и вторичным силикатам определяется по диаграммам равновесия, построенным в координатах $[K^+]/[H^+] - [H_4SiO_4]$, $[Ca^{2+}]/[H^+]^2 - [H_4SiO_4]$, $[Mg^{2+}]/[H^+]^2 - [H_4SiO_4]$. Анализ этих диаграмм, выполненный С.Л. Шварцевым [1998], показал, что точки состава подземных вод различных ландшафтных зон Земли находятся в поле устойчивости вторичных глинистых минералов, а не первичных алюмосиликатов. Диаграмма равновесия калиевого алюмосиликата с водой приведена на рисунке 6.8. Из него следует, что чем дальше точки состава подземных вод отстоят от поля первичных силикатов, тем больше растворяющая способность вод к этим силикатам. При этом степень неравновесности системы «вода — алюмосиликатная порода» увеличивается по мере уменьшения величины pH и M вод.

С появлением вторичной твёрдой фазы изменяется скорость растворения исходного вещества. Обособление минерального новообразования, с одной стороны, приводит к снижению концентрации раствора (что, казалось бы, должно способствовать дальнейшему растворению исходного минерала), а с другой — сильно затормаживает процессы гидролиза, вследствие экранирующего эффекта вторичной твёрдой фазы. На поверхности породы (или её зёрен) образуется остаточный слой (защитная плёнка или «рубашка»), сильно препятствующий дальнейшему протеканию процессов выщелачивания и выходу металлов (натрия, кальция и калия) из минералов. Толщина остаточного слоя колеблется для разных алюмосиликатных минералов от 0,01 до 0,07 мкм. В составе его преобладает SiO_2 (по отношению к Al_2O_3). Применительно к силикатным породам Южного

Урала образование защитной плёнки отмечалось А.М. Черняевым с соавторами [1979]. Поэтому скорость растворения исходного вещества неуклонно снижается и по истечении времени скорость гидролитических реакций становится весьма малой. В этих условиях для поддержания процесса растворения необходимо удаление твёрдых продуктов реакции либо механическим путём (турбулентным потоком воды), либо с помощью химических взаимодействий, преобразующих вторичные новообразования. Так, в кислых водах образующийся каолинит преобразуется в гиббсит:

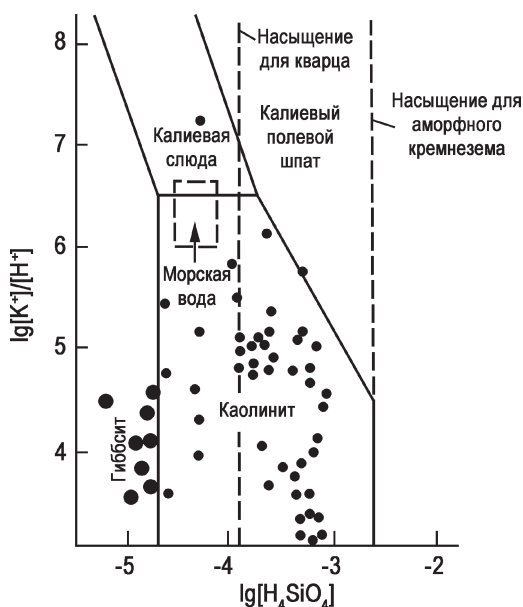
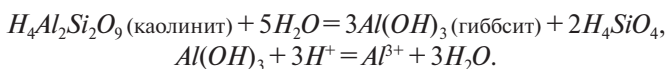


Рис. 6.8. Диаграмма устойчивости некоторых минералов в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $25^\circ C$ и давлении 0,1 МПа ([Гаррелс, Крайст, 1968], с дополнениями С.Р. Крайнова, В.М. Швеца [1992])

Вместе с тем, С.Л. Шварцев [1998] считает, что один из главных способов удаления растворимых продуктов гидролиза и обеспечения неравновесности системы «вода — первичные алюмосиликаты — CO_2 — ОВ» заключается в нейтрализации образующейся при гидролизе щёлочности углекислым газом или органическими кислотами, собственно и ведущей к формированию гидрокарбонатных вод.

Л.А. Матвеева [1974] обращала внимание на важную роль не только иона H^+ , но и OH^- . Она считала оба этих иона равноправными участни-

ками гидролитических реакций. Именно благодаря внедрению иона OH^- в координационную сферу атомов Al и Si и происходит разрушение прочных ковалентных (ионно-ковалентных) кремнекислородных и алюмосиликатных ($Si-O-Si$ и $Si-O-Al$) связей, лежащих в основе строения силикатных и алюмосиликатных минералов. При этом гидролитические реакции начинаются с обмена водородного иона раствора на металл кристаллической решётки минерала, а окончательное разрушение его структурных связей происходит при внедрении в решётку иона гидроксид-иона.

Таким образом, результатом гидролитических процессов является преобразование первичных алюмосиликатов в глинистые минералы, карбонатные и кремнистые соединения, сопровождающееся ионным разложением воды за счёт не только (и не столько) её диссоциации, сколько процессов гидролиза. Водородный и гидроксильный ионы внедряются в кристаллическую решётку вторичных труднорастворимых минералов, т.е. переходят в химически связанное состояние. Ион OH^- , кроме того, взаимодействует с CO_2 с образованием HCO_3^- , который в свою очередь в ассоциации с гидратированными натрием, кальцием и магнием (в зависимости от состава первичных силикатов) образует в растворе $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$.

На важные гидрогеологические последствия ионного разложения воды обращал внимание С.Л. Шварцев [1998]. Образование каолинита и хлорита сопровождается разложением и связыванием 25–28% воды. Большое количество воды (до 20%) поступает в глины и удерживается ими в физически связанном виде.

Среди целого ряда факторов, определяющих интенсивность процессов гидролиза (соотношение твёрдой и жидкой фаз, продолжительность их взаимодействия, величина pH , T раствора и др.), главная роль принадлежит насыщенности подземных вод CO_2 . Поэтому не случайно, что гидролитические процессы часто называют «углекислотным выщелачиванием полевых шпатов». В работах М.И. Врублевского [1966], У.М. Абайханова и В.Г. Попова [2010] и др. показано, что в сложных по составу полевошпатовых образованиях докембрия, палеозоя и мезозоя Центрального Кавказа и Предкавказья даже при высоких концентрациях CO_2 (2–3 г/л) в результате гидролиза формируются гидрокарбонатные воды смешанного катионного состава (HCO_3^- - Na - Ca , HCO_3^- - Mg - Ca и др.) с M до 5–7 г/л. Смешанный состав катионов алюмосиликатного вещества горных пород и катионов подземных вод свойственен, как было показано, и Южному Уралу. Очевидно, что в магматических и метаморфических образованиях активность процессов углекислотного выщелачивания алюмосиликатов будет существенно меньше, чем в осадочных. Это связано с различиями в характере пустотности горных пород (пористость — в осадочных, трещиноватость — в кристаллических), от которого зависит площадь геохимического контакта воды и твёрдого вещества.

Рост парциального давления P_{CO_2} в растворе вызывает увеличение концентрации водородного иона (снижение величины pH в кислотную область) и тем самым ускоряет разрушение алюмосиликатов вследствие замещения в них катионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} ионом H^+ . Большая роль в подкислении раствора принадлежит также кислотам органического происхождения, генерируемым в почвенно-растительном слое. Разрушение минералов возрастает в несколько раз в присутствии микроорганизмов. Органические кислоты типа гумусовых образуют комплексные соединения с алюминием, железом и кремнием, которые также ускоряют разрушение минерала [Матвеева, 1977].

Интенсивность разложения алюмосиликатных минералов во многом зависит от их структурных особенностей, наличия изоморфных примесей, характера связи межслоевых и компенсирующих катионов в кристаллической решётке и др. [Матвеева, 1974]. Положение элементов в структуре минерала определяет их доступность для взаимодействия с водой. Поэтому натрий и калий легче выходят в раствор из межслоевого пространства слюд, чем из минералов каркасного типа (полевых шпатов, нефелина), где они расположены в пустотах алюмокремнекислородной постройки. Указанным автором по степени интенсивности гидролитических процессов и скорости разложения водными растворами минералы расположены в такой последовательности: нефелин > биотит > лабрадор > альбит > роговая обманка > клинохлор > мусковит > каолинит > гиббсит. Этот ряд хорошо согласуется с наблюдаемым геохимическим состоянием кор выветривания Южного Урала, из которых в первую очередь выщелачиваются полевые шпаты, а в остаточных глинистых продуктах накапливаются устойчивые минералы типа каолинита и гиббсита.

В отличие от процессов конгруэнтного растворения хорошо растворимых сульфатных, хлоридных и карбонатных солей, происходящих по механизму приповерхностных реакций (ион-дипольного взаимодействия с водой) и сильно зависящих от скорости движения подземных вод, *процессы инконгруэнтного выщелачивания плохо растворимых силикатов в значительной степени зависят от гидрогеодинамического фактора*. Это важное для понимания кинетики гидролитических явлений в алюмосиликатах положение подтверждается результатами экспериментальных исследований Р.Д. Пиккеринга [1964]. Они показали, что количество элементов, вытесненных из кристаллической решётки минерала в раствор при фильтрации воды через полевошпатовую породу (т.е. в подвижной среде) и с погружением породы в раствор (в статических условиях) мало различается. Однако продолжительность взаимодействия алюмосиликатов с водой является весьма существенным фактором, влияющим на выход металлов из кристаллической решётки минералов и накопление их в растворе.

Гидролиз алюмосиликатов относится к категории обменно-абсорбционных явлений, протекающих во всём объёме твёрдой фазы, т.е. затрагивающих

не только (и не столько) поверхность минерала, сколько его внутреннюю структуру. Поэтому для реализации процессов обменной абсорбции между водой и породой, протекающих по внутридиффузионному механизму, необходимо гораздо большее время, чем для процессов простого конгруэнтного растворения хорошо растворимых минералов и пород. Время осуществления гидролитической реакции ещё больше возрастает в связи с тем, что металлу для перехода из кристаллической решётки минерала в раствор нужно продиффундировать не только через первичное вещество породы, но и через вторичную субстанцию — защитную плёнку. В какой-то степени этот процесс ускоряется процессами выветривания, ведущими к сильной раздробленности горных пород. При этом уменьшение размера зёрен сопровождается резким увеличением удельной поверхности минерала, а также скорости разложения и выноса с единицы площади различных элементов. Тем не менее, даже с учётом этих обстоятельств, скорость гидролиза остаётся очень низкой.

Опытами Р. Гаррелса и Ф. Макензи [1974] показано, что в результате каолинизации калиевых полевых шпатов в песчаниках каолинизированные зёрна становятся пористыми за счёт перехода в раствор калия и кремнезёма. Однако процесс этот весьма длителен. Время, необходимое для замещения половины зёрен полевого шпата размером 1 см при комнатной температуре, составляет примерно 10 лет; это изменение сопровождается выносом в поровый раствор ~600 мг/л калия.

О.А. Алекин [1970] также считает, что в связи с образованием прочной корки из вторичных минералов скорость гидролитических реакций сильно снижается, вследствие чего время реализации процессов составляет десятки лет.

Экспериментальными работами по взаимодействию алюмосиликатов с водой доказано накопление в растворе выносимых из минералов элементов. Но интенсивность и скорость гидролитического процесса во времени снижается. Опытами Льюиса и др. [Luce et. al., 1972], Уолласта [Wollast, 1967], Хелгесона [Helgeson, 1971], Бузенберга и Клеменси [Busenberg, Klemensy, 1976] по выщелачиванию силикатов (серпентинита, форстерита, энстатита) и различных полевых шпатов (ортоклаза, альбита, анортита) в дистиллированной воде показано, что во всех растворах (кроме сильно кислых с величиной $pH < 2$) процесс протекает в несколько стадий. Несмотря на некоторые различия во взглядах авторов на кинетику гидролитических взаимодействий, существует и ряд общих положений.

Установлено, что в течение первых минут взаимодействия воды и породы происходит быстрый обмен ионов H^+ воды на Mg^{2+} , K^+ , Na^+ и Ca^{2+} находящихся в тонком поверхностном слое зёрен минералов. В раствор поступает также Si^{4+} , однако с несколько меньшей скоростью, чем остальные катионы. На следующей стадии, продолжающейся >150–300 часов, поступление катионов в раствор происходит уже по внутридиффузионному

механизму из кристаллических решёток минералов. При этом количество вытесняемых ионов во времени сильно снижается согласно параболическому кинетическому закону. Замедление выхода металлов из минерала в раствор связывается с появлением на поверхности зёрен выветрелого слоя, состоящего из продуктов гидролитических реакций. Судя по всему, выветрелый слой в англоязычной литературе — это не что иное, как остаточный слой (защитная плёнка или «рубашка») у отечественных авторов.

При разрушении минералов миграция элементов происходит не только в ионной форме, но также в комплексном, взвешенном (тонкодисперсном) и коллоидно-аморфном состояниях.

Изложенные данные убеждают нас в том, что *в условиях Урала при весьма кратковременном взаимодействии инфильтрационных вод с трудно-растворимыми полиминеральными алюмосиликатными породами литолого-гидрогеохимическое равновесие в системе «вода — первичные алюмосиликаты» не достигается, в результате чего образуются воды с очень низкой M и обычно смешанного катионного состава. В такой ситуации вода покидает горную породу в сильно ненасыщенном химическими соединениями состоянии.* Не способствует установлению равновесия и трещинный тип коллекторов верхнего протерозоя и палеозоя, определяющий площадь взаимодействия твёрдой и жидкой фаз, а также невысокие концентрации в водах CO_2 .

Главным литолого-минералогическим последствием гидролитических процессов в алюмосиликатных породах является формирование мезозойско-кайнозойских глинистых кор выветривания. Они развиты в пределах практически всех геологических структур Южного Урала, но наиболее широко — на плоских междуречьях и склонах Зилаирского и Уралтауского плато, где мощность их достигает 60–85 м. Максимум (до 170 м) отмечен в зонах разломов — местах наиболее глубокого проникновения и геохимического воздействия инфильтрационных вод. В составе коры выветривания по полевошпатовым породам преобладают каолиновые глины, что служит ещё одним подтверждением протекания гидролитических процессов в алюмосиликатах, ведущих к образованию $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод.

6.3. Происхождение содовых вод Урала

Перечислим основные положения, касающиеся условий размещения и геохимических особенностей подземных содовых вод на Южном Урале.

1. Содовые воды залегают на небольшой глубине (<100 м) в зоне региональной трещиноватости метаморфических (кварциты, кварцевые песчаники, слюдисто-кварцевые сланцы и др.), магматических (граниты, гранито-гнейсы и др.) и вулканогенно-осадочных (порфириты, туфы, туфопесчаники и др.) образований. Каждая из этих генетических групп имеет свои минералого-геохимические особенности. Однако их объеди-

каолинитом, поступлением в раствор из исходного минерала натрия и кремнезёма, образованием бикарбонатного иона и снижением кислотности среды.

Исследование полевошпатовых алюмосиликатных пород Южного Урала показало, что они имеют не простой мономинеральный, а сложный поликомпонентный состав слагающих их плагиоклазов, относящихся к непрерывному ряду изоморфных смесей двух составных частей: альбитовой (*Ab*) — $Na(AlSi_3O_8)$ и анортитовой (*An*) — $Ca(Al_2Si_2O_8)$. Между ними находятся остальные члены этого изоморфного ряда «альбит — олигоклаз — андезин — лабрадор — битовнит — анортит». В нём слева направо происходит уменьшение натриевой *Ab* составляющей (от 90–70 до 30–10%) и соответственно увеличение кальциевой *An* (от 10–30 до 70–90%). Поэтому при углекислотном гидролитическом выщелачивании полевошпатовых пород смешанного состава образующиеся гидрокарбонатные содовые воды по катионному составу также будут смешанными (кальциево-натриевыми) с различным соотношением между натрием и кальцием, что чаще всего и наблюдается в зоне гипергенеза Южного Урала и других складчатых областей.

Надо ещё раз подчеркнуть, что «чистые» содовые воды HCO_3^-Na состава не получили развития в гидрогеологических массивах Урала, сложенных алюмосиликатными образованиями. Одна из причин этого уже указывалась — это сложный минеральный состав водовмещающих алюмосиликатных пород. Другая причина заключается в том, что гидролитические процессы представляют собой обменную систему, переводящую металлы из исходного жёстко фиксированного в кристаллической решётке алюмосиликатных минералов состояния во вторичную растворённую карбонатную форму. Аккумуляция в водах карбонатов натрия, имеющих высокую растворимость, в этом случае наступит только после того, как будут достигнуты пределы растворимости $CaCO_3$, т. е. когда из раствора начнёт выпадать кальцит [Шварцев, 1998]. Это станет возможным при величине $pH > 7,4$ и концентрации $HCO_3^- > 300$ мг/л ($M > 600$ мг/л), о чём говорилось выше. В трещинных водах зоны гипергенеза Южного Урала в ходе гидролитических процессов в алюмосиликатах такие предельные значения указанных гидрогеохимических параметров не достигаются, т. е. условия, необходимые для существенного накопления в растворе соды, отсутствуют.

Очень важно отметить большие геохимические различия подземных содовых вод Урала и Предуралья. В Предуралье они имеют следующий состав:

$$N_2 \text{ } M \text{ } 0,5-1,2 \frac{HCO_3 \text{ } 85-98 \text{ } SO_4 \text{ } 2-15 \text{ } Cl \text{ } 1-4}{Na \text{ } 65-98 \text{ } Mg \text{ } 1-25 \text{ } Ca \text{ } 1-10} \text{ } pH \text{ } 7,4-8,8 \text{ } Eh + 100... + 300 \text{ } T \text{ } 4-6.$$

Как видно, по сравнению с южноуральскими содовыми водами Предуралья, связанные с глинистыми терригенными осадками позднепермского возраста, имеют более высокие *M* и величину *pH*. Они (и это главное!) обогащены $NaHCO_3$, содержание которого в солевом составе достигает 80–92% или 800–1100 мг/л. Эти почти «чистые» HCO_3^-Na воды, как доказано экспери-

ментальными литолого-гидрогеохимическими исследованиями в системе «вода — порода» [Попов, 1985, 2004 и др.], образуются не гидролитическим путём, а в результате обменно-адсорбционной метаморфизации $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод (см. главу 2).

Следует также указать, что для объяснения появления $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (и магниевых) вод в глинистых корах выветривания, образующихся по кристаллическим породам и в самих кристаллических породах, нет никакой необходимости привлекать обменно-адсорбционные процессы с участием ПК. Представления, касающиеся адсорбционных явлений в кристаллических образованиях, неверны по своей сути, и первую очередь ввиду того, что трещинные среды изначально не обладают обменно-адсорбционными свойствами, поскольку вообще лишены ПК.

Иная литолого-гидрогеохимическая ситуация создавалась в мезозойско-кайнозойских корах выветривания Южного Урала. Среди слагающих коры глинистых минералов кроме каолинита присутствуют гидрохлорит, монтмориллонит, галлаузит и др. Именно эти силикаты и алюмосиликаты со слоистыми и цепочечными решётками являются носителями ионообменных свойств. Однако при решении вопроса о гидрогеохимической роли обменной адсорбции в корах выветривания надо иметь в виду, что химический состав этих вторичных геологических образований теснейшим образом связан с минеральным составом подстилающего протерозойско-палеозойского кристаллического субстрата. Поэтому на Урале в составе минералов и кристаллических образований, и глинистых продуктов их выветривания щёлочноземельные компоненты (кальций и магний) всегда преобладают над щелочными (натрием и калием). Катионы же, адсорбированные на поверхности глинистых минералов кор выветривания, также генетически связаны с составом коренных пород. При их дезинтеграции металлы из кристаллической решётки минералов переходят в обменное состояние в глинистых продуктах выветривания и тем самым приобретают способность участвовать в обменно-адсорбционных взаимодействиях с водой.

Всем этим и объясняется тот факт, что среди поглощённых оснований глинистых покровных отложений всегда абсолютно доминирует кальций. Концентрация его составляет 71–86% при довольно высокой ёмкости ПК (до 61 ммоль/100 г породы). Содержание же натрия и калия в ПК не превышает нескольких процентов. В результате *в коре выветривания формируется близкая к равновесному состоянию ионообменная система «поровая вода — порода», малоблагоприятная для метаморфизации подземных вод по механизму обменной адсорбции.* Это подтверждается результатами исследований ионно-солевого состава почвогрунтов Зилаирского плато. Водные вытяжки из них относятся к гидрокарбонатным, реже сульфатно-гидрокарбонатным и хлоридно-гидрокарбонатным. Среди катионов почти всегда преобладают кальций и магний, тогда как вытяжки натриевого состава вообще не образуются.

Подземные содовые воды распространены не только в зоне гипергенеза Центрально-Уральского поднятия, но встречаются и в более глубоких частях ГМм. В частности они были обнаружены в Башкирском антиклинории, где рифейские отложения на глубину 5154 м были пройдены параметрической скважиной 1 «Кулгунино». Скважина заложена в осевой части Зилимско-Кулгунинской синклинали и вскрыла снизу вверх старосаитовскую (4690–5154 м) и юшинскую (3140–4690 м) свиты нижнего рифея; зигальгинскую (2707–3140 м), зигазино-комаровскую (2473–1243 м) и кулгунинскую (1243–2473 м) свиты среднего рифея; зильмердакскую (1243–620 м) и катавскую (0–620 м) свиты верхнего рифея. Эти свиты сложены осадочно-метаморфическими кварц-полевошпатовыми песчаниками и алевролитами, аргиллитами, доломитами, мергелями, прорванными дайками диабазов и габброидов. Суммарная мощность интрузивных пород в кулгунинской свите достигает 435 м.

Породы сильно литифицированы, метаморфизованы, имеют низкую пористость. Но, потеряв в значительной степени поровую пустотность, породы в зоне метагенеза приобрели трещиноватость. С различной интенсивностью она установлена в интервалах 620–1243, 1352–1430 и 3140–4696 м. С глубины 940 и 3215–3218 м, из верхнего и нижнего интервалов, соответствующих зильмердакской и юшинской свитам, получены притоки вод следующего состава:

$$M\ 1,2 \frac{HCO^3\ 71,7\ Cl\ 21,9\ SO^4\ 6,4}{Na\ 89,2\ Mg\ 5,7\ Ca\ 5,1},\ M\ 11,3 \frac{SO^4\ 35,8\ HCO^3\ 33,3\ Cl\ 30,9}{Na\ 85,4\ Ca\ 12,8\ Mg\ 1,8}.$$

Раньше эти воды безоговорочно относили к современным инфильтрогенным растворам. Однако следует отметить, что в обоих случаях воды, несмотря на их существенные геохимические различия, относятся к хорошо выраженному типу I (содовому) с содержанием $NaHCO_3$ до 61%, который, как указывалось, не свойственен водам зоны гипергенеза Центрально-Уральского поднятия. Они также отличаются очень высокими концентрациями гидрокарбонатного иона (678 и 3242 мг/л), значительно превышающими таковые в инфильтрогенных гидрокарбонатных водах этой структуры (обычно 10–200 мг/л). Не обнаруживается в них и седиментогенная талассогенная составляющая (rNa/rCl 4,1 и 2,77).

Поэтому можно предположить, что происхождение глубокозалегающих содовых вод в древних метаморфических толщах Южного Урала обусловлено дегидратацией терригенных (в первую очередь глинистых) пород в напряжённых РТ-условиях зон апокатагенеза и метагенеза. Тем самым допускается возможное наличие в глубоких частях недр орогена метаморфогенных и возрождённых литогенных вод. Количество их может достигать 10–20% от массы породы. Отличительными чертами этих генетических разновидностей подземных вод как раз и служат низкая M и высокая щёлочность (содержание HCO_3^-). В чистом виде они, как правило, не встречаются, поскольку, выделившись из пород, сразу же претерпевают геохимические

изменения при смешении с другими водами, взаимодействии с породами и пр. Так, хлориды в рассеянном состоянии могут содержаться в магматических породах и в их вакуольных водах (0,1–4,0%). Метаморфизм этих пород сопровождается выделением и диффузией воды.

Глубинные содовые воды были обнаружены и на территории соседней к востоку от Центрально-Уральского поднятия Магнитогорской мегазоны. Учитывая интерес к этой проблеме, отметим следующее. На Юбилейном медноколчеданном месторождении, расположенном в пределах Петропавловского рудного поля Южного Урала, под покровом юрских осадков (80–100 м) до глубины 500 м залегают эффузивные и вулканогенно-осадочные породы базальтового, андезито-базальтового, андезито-дацитового и дацитового состава. Гидрогеохимический разрез начинается *Cl-Ca-Mg-Na* водами типа II с *M* 0,8–1,7 г/л. Под ними на глубине 200–600 м залегают *Cl-SO₄-Na* воды с примерно той же *M* и также типа II.

Существенные гидрогеохимические изменения произошли в интервале 600–1350 м. В нём вскрыты воды содового типа с содержанием солей 1,6 и 6,7 г/л. Состав наиболее минерализованной воды приведён в ниже следующей формуле:

$$M\ 6,7 \frac{HCO^3\ 62\ Cl\ 24\ SO^4\ 14}{Na\ 95\ Ca\ 4\ Mg\ 1} pH\ 7,1.$$

Как видно, содержание *NaHCO₃* в солевом составе воды составляет 57% (4,3 г/л), а натрия в ионном — 95% (3,4 г/л). Примерно такие же количества натрия в подземных водах метаморфических толщ Башкирского антиклинория на глубине до 3,2 км связывались с возможным выделением из пород метаморфогенных и возрождённых вод. Нельзя полностью исключить влияние этих процессов на состав глубоких подземных вод и в Магнитогорском бассейне.

Гидрогеохимическая изученность глубоких частей недр Урала всё ещё очень слабая [Абдрахманов и др., 2013]. Поэтому может быть предложено и альтернативное решение вопроса о генезисе глубокозалегающих минерализованных содовых вод. Оно заключается в следующем. Гидрокарбонатные преимущественно щёлочноземельные воды из зоны выветривания по трещинным зонам тектонических разломов поступают на глубину >1–2 км, где приобретают повышенную *T*, под влиянием которой в течение времени происходит медленное разложение гидрокарбонатов кальция и магния по известным схемам:



Косвенным подтверждением этих процессов служит наличие эпигенетического кальцита в трещинах кристаллических пород палеозоя и протерозоя.

«Рыхлая структура» кристаллической решётки алюмосиликатных минералов способствует протеканию обменно-абсорбционных реакций с водой, в которых главную роль играет ион водорода, образующийся за счёт диссоциации воды и угольной кислоты. Эти процессы подобны тем, что протекают в зоне выветривания кристаллических пород. Но отличительной особенностью глубоких зон ГМ является господствующий в них весьма затруднённый водообмен. В таких гидрогеодинамических условиях решающее значение приобретает фактор времени. Увеличивается продолжительность взаимодействия между водой и породой, что способствует более полному течению обменных реакций. В результате, как уже подчёркивалось, преобразуется состав как воды, так и горной породы: разложение натриевых алюмосиликатов при отсутствии кальция в растворе ведёт к накоплению в нём соды и образованию твёрдой фазы, состоящей из вторичных минералов. Процесс этот в глубинных условиях весьма длителен и в отличие от приповерхностной зоны выветривания, вероятно, занимает сотни и тысячи лет. Присутствие в содовых водах вместе с NaHCO_3 сульфатов и хлоридов связано с поступлением их из водовмещающих пород. С позиции изложенных представлений, *минерализованные содовые воды в погруженных частях недр Урала могут представлять результат глубокого и длительного гидролитического воздействия инфильтрогенных вод на алюмосиликатные породы.*

Ионно-солевой комплекс пород и техногенез

Ионно-солевой комплекс осадочных пород, состоящий из водорастворимых минералов, поровых растворов и адсорбированных ионов — это подвижная литолого-гидрогеохимическая система, формирующаяся под влиянием седиментогенеза и эпигенетических процессов. Последние, помимо природных взаимодействий, включают и техногенные явления. Роль их особенно велика для самой верхней части зоны гипергенеза, где под влиянием деятельности человека существенно, часто коренным образом, преобразуется геохимическое состояние как подземных вод, так и вмещающих пород.

Исследовались четвертичные и неогеновые глинистые породы Предуралья, мезозойско-кайнозойские отложения Южного Урала (включая коры выветривания по палеозойским образованиям, а также техногенные глинистые грунты) как в естественных условиях, так и в районах мощного техногенного влияния нефте- и горнодобывающих предприятий, крупных промышленно-урбанизированных агломераций и животноводческих комплексов. При этом анализировались минералогический состав, водорастворимые соли и адсорбированные ионы почвогрунтов зоны аэрации и первых от поверхности водоносных горизонтов зоны гипергенеза.

7.1. Водорастворимые соли и поглощённый комплекс глинистых осадков в естественных условиях

7.1.1. Платформенная область Южного и Среднего Предуралья

Глинистые породы в регионе занимают значительное место в разрезах различных стратиграфических подразделений плейстоцена. Среди четвертичных выделяются элювиально-делювиальные (*edQ*) и делювиальные (*dQ*) отложения, покрывающие чехлом мощностью от 1–3 до 10–15 м

водоразделы и пологие склоны, перигляциальные ($pglQ$), озёрные ($limQ$) и другие осадки, слагающие преимущественно верхние части террас (от 1–5 до 15–20 м) рек Камско-Бельского бассейна и западных притоков Урала. Элювиально-делювиальным суглинкам и глинам свойственно наличие дресвяно-щебнистого материала. В долинах рек глинистые породы более отсортированы по механическому составу. Содержание глинистых фракций в них возрастает от склонов долин к руслам рек. В этом же направлении, как правило, наблюдается и увеличение мощности глинистых пород.

Широко распространены глинистые отложения также в морском и континентальном среднем и верхнем ачкагыле ($N_2^3ak_{2-3}$), а также в континентальном нижнем и среднем апшероне ($N_2^3ap_{1-2}$). В указанных стратиграфических подразделениях они обычно залегают в верхних частях разреза. На междуречных пространствах и склонах долин мощность ачкагыльских глин достигает 20–25 м, а апшеронских суглинков — 5–10 м.

К югу от широты г. Стерлитамак неоген представлен миоценом (N_1), разрезы которого мощностью до 50 м также имеют существенно глинистый состав. Промежуточное возрастное положение между плиоценом и плейстоценом занимает общесыртовая свита ($N_2^3-Q_1$), являющаяся продуктом озёрно-делювиальной аккумуляции. Она в основном сложена глинами и суглинками мощностью до 20–30 м и более, плащеобразно перекрывающими более древние отложения.

На водоразделах, а местами и на склонах молодые глинистые отложения всецело находятся в зоне аэрации; в долинах рек указанная зона охватывает только верхнюю часть разреза этих отложений.

Анализ водно-физических свойств глинистых пород свидетельствует о том, что содержание глинистых фракций ($<0,001$ мм) в них для различных генетических и стратиграфических подразделений следующее (%): элювиально-делювиальных четвертичных — 10–29 (в среднем 16–18), перигляциальных четвертичных — 12–32 (21–23), общесыртовых — 11–35 (25–27), ачкагыльско-апшеронских — 20–38 (30–33). Остальная часть представлена пылеватыми и песчаными фракциями. Средняя пористость глинистых пород составляет 41,7–45,8%, плотность — 2,68–2,72 г/см³, объёмная масса — 1,63–1,9 г/см³.

Термический и рентгено-дифракционный анализы глинистых осадков показали, что в них преобладают минералы групп монтмориллонита и гидрослюд (70–95%), то есть для них характерен смешаннослойный гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав (табл. 7.1). Соотношение этих минералов обычно 1:3. В четвертичных отложениях содержание их достигает 70–80%, а в неогеновых — 90–95%. Другие минералы имеют подчинённое значение. Так, в четвертичных осадках присутствуют каолинит — до 20–25% (обычно 4–8%) и хлорит — до 18–20% (обычно 8–10%), в неогеновых — содержание каолинита <3 –5%, хлорита <2 –3%.

Таблица 7.1

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ПРЕДУРАЛЬЯ

Место отбора пробы, возраст, глубина отбора	Глинистые минералы, %			
	сметит	гидрослюда	хлорит	каолинит
3 км С д. Чалмылы, $ed-pqlQ$, 1,5 м	60–65	25	8–9	3–4
5 км Ю с. Большеустыкинское, dQ , 1,5 м	60	20–23	8–10	8–10
0,7 км З д. Бартым, dQ , 1,5 м	50	20–25	нет	20–25
0,5 км В д. М. Накаряково, dQ , 1,5 м	75	20	нет	5–7
5 км СВ д. Силантьево, dQ , 1,5 м	75	20	нет	6–8
3 км СВ с. Жуково, $ed-pqlQ$, 1,5 м	55–60	25–30	8–9	4–5
7 км СВ с. Новобалтачево, dQ , 1,5 м	80	10–12	8–10	нет
3 км Ю. с. Базлык, dQ , 1,5 м	60	15	18–20	6–8
5 км ЮЗ д. Наумовка, $N_2^3-Q_1$, 1,5 м	60	25	7–8	6
3 км ЮЗ с. Новосёлка, dQ , 1,5 м	75	10–12	8–10	4–6
1 км В д. Старотукмак, dQ , 1,5 м	60	25	8–10	4–5
2 км В д. Янаул, $pqlQ$, 1,5 м	50	30	12–14	4–6
5 км Ю. с. Субхангулово, $ed-pqlQ$, 1,5 м	60	25	10–12	4–6
3 км СВ с. Миякитамак, $ed-pqlQ$, 1,5 м	60	20	16–58	6–8
0,5 км СВ д. Тюляково, $pqlQ$, 1,5 м	70	10	12–14	6–8
п. Ясный (СЗ г. Уфы), $N_2^3-Q_1$, 10 м	70	15–17	2–3	5–7
Там же, N_2ak_2 , 20 м	80–83	15	нет	3–5
Там же N_2ak_2 , 39 м	80–85	10–15	нет	3–5

Характер изменения состава дистиллированной воды при взаимодействии с глинистыми породами четвертичного возраста зоны аэрации показан на рисунке 7.1. По соотношению между ионами в пределах глубин 0,05–1,6 м выделяется три типа гидрогеохимических профилей. Первый тип характеризует грунты в зоне развития серых лесных почв (разрезы 1–5), второй — чернозёмов выщелоченных (разрезы 6–10), третий — чернозёмов типичных (разрезы 11–15). По преобладающим анионам вытяжки всех типов в основном принадлежат к гидрокарбонатному классу. Вытяжки HCO_3-SO_4 , SO_4-HCO_3 и $Cl-HCO_3$ состава встречаются редко. Катионный состав более разнообразен. Здесь кроме проб с преобладанием кальция отмечаются вытяжки $Ca-Na$, $Na-Ca$ и Na групп, иногда смешанного (трёхкомпонентного) состава. M водных вытяжек изменяется от 0,05 до 0,42 г/100 г.

В первом типе гумусовый горизонт маломощный (<10 см), чаще это гумусированные глины и суглинки. Как видно из рисунка 7.1, водные вытяжки слабо минерализованы (53–97, реже до 220 мг/100 г), и концентрация легкорастворимых солей, присутствующих в поровом растворе

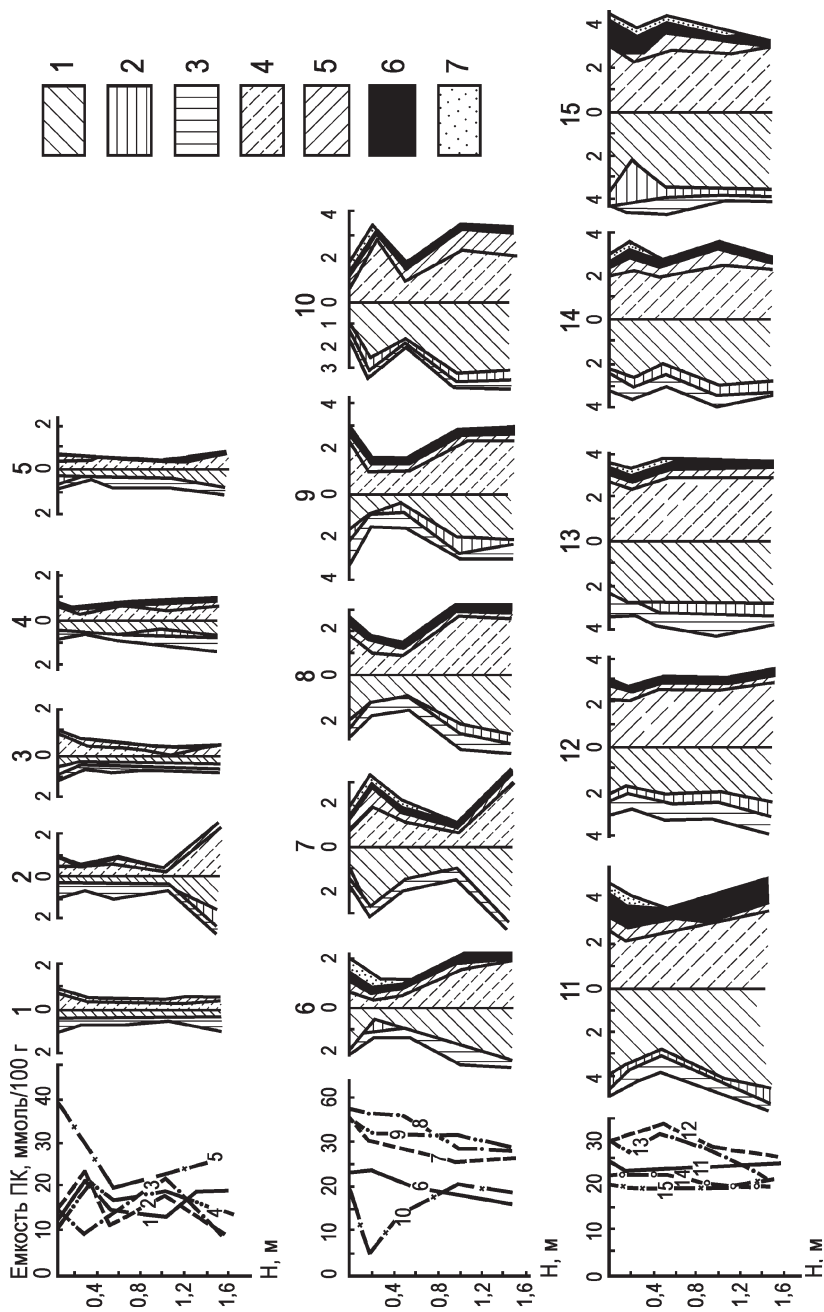


Рис. 7.1. Изменение ёмкости ПК пород и состава поровых растворов с глубиной

1–7 — ионы: 1 — кальциевый, 2 — магниевый, 3 — натриевый, 4 — гидрокарбонатный, 5 — сульфатный, 6 — хлоридный, 7 — нитратный

и твёрдой фазе пород, с глубиной изменяется мало (за исключением разреза 2). Наибольшее увеличение концентрации (от 9,1 до 146,4; среднее 35 мг/100 г) происходит для гидрокарбонатного иона. Содержание сульфат-иона составляет 1,2–21,0 (среднее 5,4 мг/100 г), а иона хлора — 2,5–10,6 (среднее 4,3 мг/100 г). Среди катионов присутствуют (мг/100 г): кальций (6–30, среднее 8,1), калий (1,7–20,5, среднее 6,8) и натрий (0,4–4,2, среднее 2,1). Магний встречается лишь в отдельных пробах (1,8–10,9 мг/100 г).

Во втором типе гидрогеохимических профилей изменение содержания основных ионов с глубиной носит сложный характер (разрезы 6–10). В водных вытяжках присутствуют ионы (мг/100 г): гидрокарбонатный — 17–189 (среднее 98), сульфатный — 1,9–46,9 (19,4), хлоридный — 5,5–21,2 (10,5), нитратный — 1,0–41,8 (7,5), кальциевый — 12,0–72,1 (35,7), натриевый — 3,0–18,9 (10,2). Содержание магния в отдельных вытяжках — 1,8–7,3 мг/100 г.

В третьем типе разрезов (11–15) концентрация водорастворимых солей с глубиной изменяется незначительно. Но *M* водных вытяжек этого типа максимальна (206–421 мг/100 г). Среди анионов преобладает гидрокарбонатный ион — 126–225 (среднее 161), а катионов — кальций 36,0–90,2 (56) мг/100 г. Среди других ионов присутствуют (мг/100 г): сульфатный — 9,9–39,5 (23,3), хлоридный — 10,6–42,6 (17,9), нитратный — 0,8–35,0 (9,4) и натриевый — 3,5–20,0 (13,4). В отличие от разрезов других типов, здесь постоянно присутствует магний 1,8–14,6 (5,2) мг/100 г.

На всех рассмотренных гидрогеохимических профилях преобладающим ионом солей является гидрокарбонатный (9,1–225 мг/100 г), что связано главным образом с углекислотным выщелачиванием карбонатов кальция и магния. При этом наибольший рост наблюдается у кальция (до 90,2 мг/100 г), содержание же магния увеличивается в меньшей степени (1,8–14,6, иногда до 25,5 мг/100 г). Дополнительным источником кальция является выщелачивание сульфата кальция, что наиболее свойственно районам с неглубоким залеганием гипсоносных пермских отложений (междуречье Уршак — Белая, нижнее течение р. Уфа и др.). Здесь *M* водных вытяжек почвогрунтов зоны аэрации доходит до 5,06 г/100 г, а содержание кальция — до 1,44 г/100 г [Абдрахманов, 1993, 2005; Абдрахманов, Попов, 1985, 1999, 2008]. Отмечается также очень высокое содержание сульфатов (до 3,4 г/100 г). Вытяжки имеют исключительно SO_4 -Ca состав.

Содержание хлора в вытяжках относительно стабильно. В зоне развития серых лесных почв Среднего Предуралья оно равняется 2,5–10,6, в среднем 4,3 мг/100 г. В выщелоченных чернозёмах Южного Предуралья хлор присутствует в количестве ~10 мг/100 г. В типичных чернозёмах, как уже отмечалось, содержание хлора несколько выше (до 42,5 мг/100 г).

По химическому составу растворов почвогрунтов (разрезы 6–15) практически все они относятся к гидрогеохимическому типу II, а мало-минерализованные вытяжки (разрезы 1–5) — к слабо выраженному типу I.

Содержание щелочных элементов в последних достигает 50–70%, причём калия в среднем в 3 раза больше, чем натрия. Относительная обогащённость вытяжек этого типа калием объясняется аккумуляцией элемента растительными организмами и в дальнейшем, при их отмирании, поступлением в почвенно-грунтовые растворы.

Таким образом, в естественных условиях при взаимодействии слабокислых и кислых дождей с почвами, суглинками и глинами преобладает вынос солей из зоны аэрации. Основными солями, выщелачиваемыми из почвогрунтов, являются CaCO_3 и CaSO_4 .

При просачивании воды через почвы происходит окисление органики, в результате чего изменяется газовый состав воды: содержание O_2 уменьшается, а CO_2 увеличивается. Выделяющийся CO_2 служит дополнительным источником образования гидрокарбонатного иона.

Состав поглощённых катионов почв и глинистых отложений плейстоцена имеет специфические особенности. Ёмкость обмена серых лесных почв минимальна; в среднем она составляет 18,3 ммоль/100 г при крайних значениях 8,5–30, иногда (в гумусовом горизонте) до 40–45 ммоль/100 г (рис. 7.2). В составе обменных катионов доминирующими являются кальций (24–97%) и магний (7,7–75,7%). Доля натрия и калия <10% (39,5 мг/100 г),

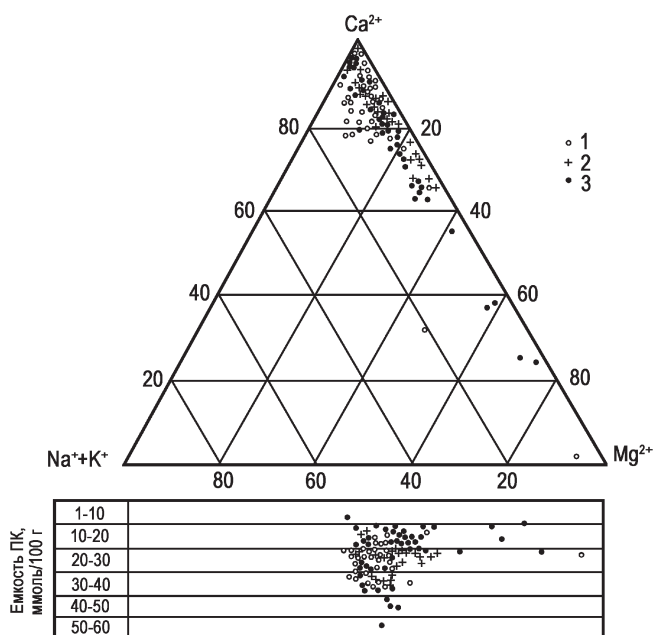


Рис. 7.2. Состав и ёмкость ПК пород плейстоцена в зонах развития [Абдрахманов, 1993]

1–2 — чернозёмов: 1 — выщелоченных, 2 — типичных; 3 — серых лесных почв

обычно она составляет 2–4% (15–20 мг/100 г). Отношение $rCa/(rNa+rK)$ варьирует от 4,6 до 38,7 (в среднем 20,5).

Выщелоченные чернозёмы характеризуются (см. рис. 7.1 и 7.2) ёмкостью обмена 13,8–37,5 при средней величине 26,3 ммоль/100 г. В составе обменных катионов преобладает кальций (75,7–94%). Содержание магния колеблется от 3,2 до 19,5%, редко он является доминирующим (до 4,3%). Количество одновалентных катионов — 3,3–12,3 ммоль/100 г (20,8–81,2 мг/100 г).

Чернозёмы типичные, по сравнению с выщелоченными разностями, обладают более постоянным составом ПК (см. рис. 7.1). Ёмкость обмена их составляет 20,0–34,9 (среднее 26,5) ммоль/100 г, в том числе кальция — 68,3–96,1%, магния — 5,2–30,6%, натрия и калия — 1,2–5,1% (9,5–48,5 мг/100 г). Отношение $rCa/(rNa+rK)$ составляет 17,1–61,6 (среднее 30,3).

Таким образом, состав ПК континентальных четвертичных осадков характеризуется, как и следовало ожидать, преобладанием щёлочно-земельных катионов (кальция и магния). Поэтому при фильтрации метеогенных вод через зону аэрации существенной метаморфизации состава раствора за счёт обменно-адсорбционных процессов не происходит. Главная роль в поступлении компонентов в инфильтрующиеся воды, несомненно, принадлежит процессам углекислотного выщелачивания пород.

При сравнении ионно-солевого состава водных вытяжек из пород зоны аэрации с составом вод первых от поверхности водоносных горизонтов грунтового типа обнаруживается их большое сходство, что видно из приведённых ниже сравнительных данных.

$$\text{Состав вытяжек} — M 0,2 - 0,4 \frac{HCO^3 60 - 80 SO^4 10 - 40 Cl 5 - 15}{Ca 50 - 80 Mg 10 - 40 Na 5 - 30}.$$

$$\text{Состав подземных вод} — M 0,4 - 0,6 \frac{HCO^3 70 - 90 SO^4 10 - 30 Cl 2 - 10}{Ca 50 - 80 Mg 10 - 40 Na 5 - 20}.$$

Следовательно, для вод четвертичных отложений поступление растворённых солей из зоны аэрации играет основную роль в формировании их состава.

Неогеновые (средне-, верхнеакчагыльские) глинистые отложения, изученные в переуглублённой долине р. Белой, по составу водорастворимых солей и ионообменным свойствам существенно отличаются от четвертичных осадков (рис. 7.3).

Как видно из рисунка 7.3, к нижней границе гумусового горизонта (глубина 0,6 м) происходит резкое снижение концентрации водорастворимых солей (от 221,5 до 106,3 мг/100 г), равно как и ёмкости обмена (от 32,4 до 11,9 ммоль/100 г). Затем на границе делювиальных суглинков и континентальных сыртовых глин ($N_2^3-Q_1$) отмечается скачкообраз-

ное увеличение содержания солей (до 700 мг/100 г) и ёмкости ПК (до 26,6 ммоль/100 г).

Водные вытяжки из общесыртовых и плиоценовых глин имеют M 165–816 мг/100 г. По преобладающим анионам вытяжки из общесыртовых пород в основном принадлежат к гидрокарбонатному классу (HCO_3 до 512 мг/100 г), а из плиоценовых — к сульфатно-гидрокарбонатному. Концентрация сульфатного иона в последних составляет 14,8–103,5 мг/100 г, а гидрокарбонатного — 72–126 мг/100 г. Содержание хлора в вытяжках относительно стабильно (4–10 мг/100 г). В катионном составе вытяжек преобладает натрий (12,4–63,6 мг/100 г). Концентрация кальция с глубиной резко уменьшается (от 66,1 до 6,1 мг/100 г). С глубины 25 м в составе водных вытяжек появляется магний (3,6–10,6 мг/100 г).

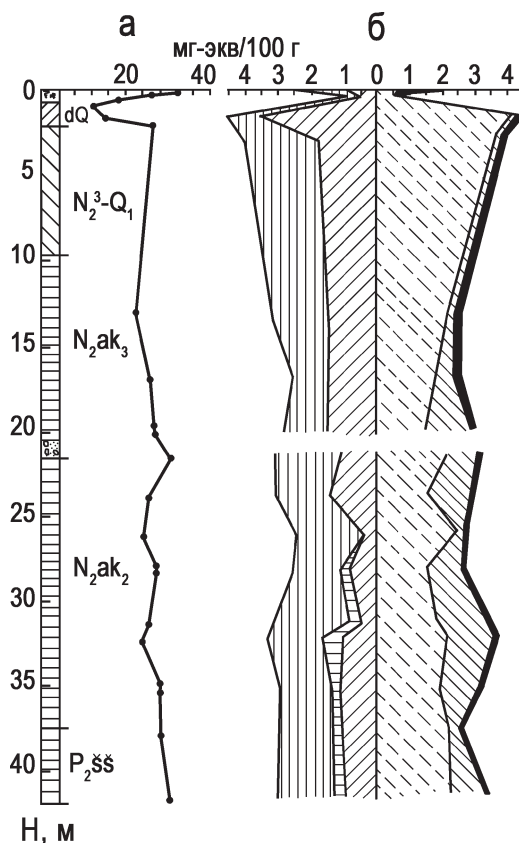


Рис. 7.3. Изменение ёмкости ПК (а) и состава поровых растворов (б) глинистых осадков кайнозоя с глубиной

Условные обозначения см. на рис. 7.1

Концентрация солей и ионообменные свойства подстилающих пли-оценовые отложения уфимских глин существенно не разнятся. Ёмкость ПК составляет 22,6–26,4 ммоль/100 г (см. рис. 7.3). Состав поглощённых катионов в верхней и нижней частях разреза близкий. Преобладающим является кальций (79,1–88,1%), содержание магния <17,2%, а суммы натрия и калия <14,2%, что в весовом отношении равняется 32,4 мг/100 г ($rCa/(rNa+rK)$ 20,4–27,5).

7.1.2. Горно-складчатая область Южного Урала

На формирование почвогрунтов Южного Урала непосредственное влияние оказывает рельеф. На основе геолого-структурных условий выделяются две формации: I — сиаллитная каолинитово-гидрослюдистая и II — сиаллитная гидрослюдисто-монтмориллонитовая. Они отвечают соответственно лесному и степному типам почвообразования.

Химический состав почвогрунтов зависит как от состава коренных почвообразующих пород, так и от растительности. Так, на кварцевых и глинистых сланцах почвы содержат больше кремнезёма и меньше кальция и магния, чем почвы на магматических породах (андезитовые порфириты).

Валовый химический состав мелкозёма горно-лесных почв среднегорий и низкогорий соответствует сиаллитному типу выветривания. Относительно стабильный валовый химический состав, постоянство отношений SiO_2/Al_2O_3 и SiO_2/Fe_2O_3 свидетельствуют о длительности горно-лесного почвообразования на Южном Урале.

В пределах Южно-Уральского плоскогорья (Зилаирское плато) с целью оценки влияния почвогрунтов зоны аэрации на состояние грунтовых вод при взаимодействии с растительностью нами в 1993 г. [Абдрахманов, 2005; Абдрахманов, Попов, 2010] проводились комплексные гидрогеохимические исследования на стационарных площадках. Они были выбраны с учётом климатических, геоморфологических, геологических условий, почвенно-растительных сообществ и других особенностей (минимальное влияние хозяйственной деятельности на природные условия).

Плато сложено породами зилаирской свиты (D_3zl). Горными выработками коренные породы, представленные серовато-коричневыми и серыми сильнотрещиноватыми граувакковыми песчаниками и сланцами, вскрываются на глубине 0,3–0,7 м. Они перекрыты желтовато-бурыми, серовато-коричневыми плотными глинами коры выветривания мезозойского и кайнозойского возраста.

Выветривание горных пород на Урале в мезозое и кайнозое было непрерывным процессом, развивавшимся с периодами резкого усиления и ослабления в зависимости от изменяющихся палеотектонических,

палеоморфологических условий в различных структурно-тектонических и палеоморфоструктурных зонах региона. Только в тех районах, которые под влиянием тектонических опусканий временами подвергались морским трансгрессиям и превращались в осадочные бассейны, выветривание прерывалось и сменялось морским или континентальным седиментогенезом [Рождественский, Зиняхина, 1998; Рыцев, Фаткуллин, Абдрахманов, 2009].

Раннемезозойское выветривание протекало по латеритному и каолиновому типу в зависимости от литолого-петрографического состава пород материнского субстрата и рельефа местности. Общая направленность преобразования исходных пород заключалась в гидратации, выносе оснований и кремнекислоты и окислении закисного железа. На положительных элементах палеорельефа в верхней части профиля происходил вынос всех компонентов, за исключением кремнезёма, а в нижней — накопление глинозёма, железа, отчасти щелочных и щёлочноземельных элементов [Кисарев, 1979]. Новообразованными минералами в раннемезозойской коре выветривания являются гидрохлорит, монтмориллонит, галлаузит, гидрослюда, каолинит, гиббсит, эпигенетические минералы — сидерит и марказит. Мощность сохранившейся коры изменяется от одного до нескольких десятков в Центрально-Уральском поднятии, до 100–200 м в пределах Магнитогорского мегасинклинория.

Формирование позднемезозойской коры выветривания протекало в условиях тёплого и жаркого климата с чередованием сухих и влажных эпох. Такие условия способствовали химическому выветриванию. В профиле коры преобладает монтмориллонит.

Миоценовая кора выветривания сформировалась в условиях умеренно тёплого засушливого климата на фоне ослабления тектонических движений, имевших место в результате региональной тектонической активизации (ранний миоцен). Выветривание выразилось в преобразовании верхних частей сохранившихся предыдущих кор выветривания и разновозрастных материнских пород, экспонированных на дневной поверхности. Геохимическое преобразование сопровождалось накоплением кремнезёма, железа, глинозёма, щелочных и щёлочноземельных металлов. Новообразования представлены монтмориллонитом, окислами и гидроокислами железа.

Наибольшей сохранностью коры выветривания характеризуются на залесённых территориях плоскогорья. Там, где нет леса, например, на узких междуречных пространствах, сложенных граувакковыми песчаниками, аргиллитами и алевролитами зилаирской свиты, происходит интенсивное выдувание мелких фракций рельефообразующих пород.

Химический состав коры выветривания, развитой на зилаирских породах, приведён в таблицах 7.2 и 7.3.

Для оценки степени техногенного воздействия на геологическую среду и выяснения роли пород зоны аэрации в формировании состава трещинно-грунтовых вод выполнено исследование состава водораство-

Таблица 7.2

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГРАУВАККОВЫХ ЗИЛАЙРСКИХ ПЕСЧАНИКОВ
И ПРОДУКТОВ ИХ ВЫВЕТРИВАНИЯ (в 3,5 км западнее с. Зилаир)
[КИСАРЕВ, 1979]**

Химический состав	Коренная порода (граувакковые песчаники), вес. %	Выветрелые граувакковые пески с сохранившейся структурой, вес. %	Кора выветривания, вес. %		
			глина охристо-желтая	глина пестроцветная	глина желтая
SiO_2	62,93	60,30	58,00	55,98	45,54
Al_2O_3	12,77	18,46	20,35	21,56	25,64
Fe_2O_3	4,51	9,19	8,89	9,77	11,86
FeO	2,97	следы	следы	следы	следы
TiO_2	0,97	1,12	1,01	1,25	1,35
CaO	1,88	следы	следы	0,28	следы
MnO	5,77	0,68	0,78	6,68	1,30
MgO	0,16	0,14	0,22	0,21	0,43
P_2O_5	0,23	0,23	0,17	0,10	0,20
K_2O	1,01	0,81	1,22	1,02	1,92
Na_2O	1,93	следы	следы	следы	следы
Др. компоненты	4,74	8,10	8,75	9,00	11,04
Сумма	99,87	99,03	99,39	99,85	99,28

римых солей почвогрунтов и их ионообменных свойств. Как и раньше, анализ водных вытяжек из пород и ПК их проводился по методике К.К. Гед-ройца [1975]. Характер изменения дистиллированной воды при взаимодействии с почвогрунтами показан в таблице 7.4. По преобладающим анионам вытяжки в основном принадлежат к гидрокарбонатному классу, типам I и II. SO_4-HCO_3 вытяжки встречаются реже. Для самой верхней части разреза (до 0,2, иногда 0,5 м) характерны $Cl-HCO_3$ вытяжки типа IIIa (см. табл. 7.4), что является аномальным для данного региона. Скорее всего, это объясняется привносом газовых примесей, частиц дыма (аэрозолей), содержащих HCl , с южного промузла Башкортостана и Оренбургской области (г.г. Стерлитамак, Салават, Орск и др.) и выпадением их с атмосферными осадками на исследуемой территории. Насыщенность хлоридными ионами вытяжек верхней части разреза гумусового горизонта достигает 25,9% (см. табл. 7.4, пробы №№ 1, 11, 12, 13, 19). В некоторых вытяжках отмечаются повышенные концентрации нитратов (№№ 3, 4, 5, 8, 20). Катионный состав вытяжек также довольно разнообразен. Здесь

кроме проб с преобладанием кальция отмечаются вытяжки *Ca-Na*, *Ca-Mg*, *Na-Mg* и *K-Mg*, иногда смешанного трёхкомпонентного состава. *M* вытяжек низкая (9–45 мг/100 г).

Таблица 7.3

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СИЛУРИЙСКИХ КРЕМНЕЙ И ПРОДУКТОВ
ИХ ВЫВЕТРИВАНИЯ (в 2 км западнее с. Зилаир) [Кисарев, 1979]**

Химический состав	Коренная порода, кремни чёрные, вес. %	Кора выветривания, вес. %		
		разрушенные кремни	кремнистая щёбенка, крупная	глинисто-кремнистые пелиты
<i>SiO₂</i>	97,17	96,13	95,08	79,17
<i>Al₂O₃</i>	0,49	1,32	2,04	8,93
<i>Fe₂O₃</i>	0,55	0,58	0,64	5,01
<i>FeO</i>	1,32	0,70	0,73	0,13
<i>TiO₂</i>	—	0,06	0,10	0,39
<i>MnO</i>	—	следы	0,20	0,58
<i>MgO</i>	0,01	0,02	0,03	0,25
<i>P₂O₅</i>	0,03	0,03	0,04	0,13
<i>K₂O</i>	следы	0,43	0,31	0,76
Др. компоненты	0,34	0,44	0,68	4,16
Сумма	99,31	99,71	99,75	99,55

Наибольшее увеличение концентрации (до 18,3–24,4 мг/100 г) произошло для гидрокарбонатного иона, что связано с углекислотным выщелачиванием карбонатов кальция и магния. Повышенные концентрации натрия (до 21,4%) и калия (до 42,9%) в отдельных разрезах (5, 6, 13, 14 и др.) связаны с гидролизом полевых шпатов, которые присутствуют в составе граувакковых песчаников зилаирской свиты (см. табл. 7.2). В дальнейшем при взаимодействии слабокислых дождей с породами происходит вынос солей из пород зоны аэрации и поступление их в грунтовые воды.

В составе поглощённых оснований почвогрунтов и подстилающих коренных пород (табл. 7.5) преобладает кальций (70,7–86%). Отмечается повышенная (до 25%) концентрация магния. Содержание натрия и калия низкое (0,3–1,2, редко до 5,5%). Ёмкость обмена пород гумусового горизонта и коры выветривания высокая (до 61,1 ммоль/100 г), а песчаников и сланцев <8,91–22,64 ммоль/100 г. Насыщение обменными катионами почвогрунтов происходит в результате выветривания горных пород (минералов), сопровождающегося переходом катионов из необменного состояния в обменное. Необходимо особо подчеркнуть то, что обменные катионы

почвогрунтов и коры выветривания оказывают глубокое влияние на процессы, протекающие во всех компонентах ландшафта: миграцию солей в почвах и грунтах, состав грунтовых вод и др. [Перельман, 1972].

Таблица 7.4

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ПОЧВОГРУНТОВ
ЗИЛАИРСКОГО ПЛАТО**

№.№ проб	№.№ разрезов	Глубина, м	Компоненты, мг/100 г, %-моль								М, г/100 г	Индекс состава вытяжек
			HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	0,0–0,1	9,2 78,9	<2,0	1,4 21,1	<0,5	4,8 54,5	1,3 22,7	0,5 4,6	3,1 18,2	0,02	CIC^{MgCa}_{IIIa}
2		0,1–0,2	12,2 87,0	2,0	1,1 13,0	<0,5	6,4 57,1	2,1 32,1	0,4 3,6	1,4 7,2	0,024	C^{MgCa}_{IIIa}
3		0,2–0,5	9,2 88,2	<2,0	<1,0	1,5 11,8	3,5 38,6	2,8 52,3	0,4 4,5	0,9 4,6	0,018	C^{MgCa}_{II}
4		0,5–0,7	3,0 38,5	2,9 46,1	<1,0	1,5 15,4	1,3 20,0	2,0 56,7	0,6 6,7	1,8 16,6	0,013	CS^{MgCa}_{II}
5		0,8	6,1 83,3	<2,0	<1,0	1,5 16,7	1,0 13,1	2,9 63,2	0,6 7,9	2,4 15,8	0,015	C_I^{Mg}
6	2	0,0–0,1	24,4 85,1	<2,0	2,5 14,9	<0,5	10,2 63,7	1,6 16,3	0,5 2,5	5,3 17,5	0,045	C_I^{Ca}
7		0,3	3,0 55,6	2,0 44,4	<1,0	<0,5	1,3 28,6	1,1 42,9	0,8 14,3	1,0 14,2	0,009	SC^{CaMg}_{II}
8	3	0,0–0,2	9,2 68,2	<2,0	1,4 18,2	2,0 13,6	2,1 52,6	0,6 26,3	0,4 10,5	0,7 10,6	0,015	C^{MgCa}_{II}
9		0,02–0,5	9,2 71,4	<2,0	1,4 19,1	1,5 9,5	2,1 30,3	2,1 54,5	0,4 6,1	1,1 9,1	0,016	CIC^{MgCa}_{IIIa}
10		0,6	6,1 0,1	<2,0	1,4	0,7 6,7	1,3 22,2	2,0 59,3	0,4 7,4	1,0 11,1	0,012	C^{CaMg}_{II}
11	4	0,0–0,1	12,2 74,1	<2,0	2,5 23,9	<0,5	4,1 57,1	1,0 22,9	0,5 5,7	1,8 14,3	0,022	CIC^{CaMg}_{IIIa}
12		0,1–0,2	6,1 71,4	<2,0	1,1 21,4	0,7 7,2	1,9 43,5	1,1 39,1	0,5 8,7	0,6 8,7	0,013	CIC^{CaMg}_{IIIa}
13		0,2–0,5	6,1 58,8	2,9 35,3	<1,0	0,7 5,9	<0,5	1,6 61,9	0,5 9,5	2,4 28,6	0,014	SC^{KMg}_{II}
14		0,6–0,7	6,1 55,6	2,0 22,2	1,1 16,7	0,7 5,5	<0,5	0,6 35,7	0,6 21,4	2,3 42,9	0,013	SC_I^{NaMg}

Таблица 7.4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
15	5	0,0–0,1	18,3 81,1	<2,0	2,5 18,9	<0,5	5,6 52,8	2,2 34,0	0,5 3,8	1,9 9,4	0,031	CIC_{IIIa}^{CaMg}
16		0,1–0,2	6,1 66,7	2,0 26,7	<1,0	0,7 6,6	2,6 44,8	1,7 48,2	<0,2	0,9	0,014	SC_{II}^{CaMg}
17		0,2–0,5	12,2 66,7	3,4 23,3	1,1 10,0	<0,5	3,6 25,0	5,6 63,9	0,8 4,2	2,0 6,9	0,029	SC_{II}^{Mg}
18		0,6	3,0 41,7	2,9 50,0	<1,0	0,7 8,3	0,6 12,0	2,0 68,0	0,6 12,0	0,7 8,0	0,011	SC_{II}^{Mg}
19	6	0,0–0,1	15,2 89,3	<2,0	1,1 10,7	<0,5	5,5 57,4	1,8 31,9	0,5 4,3	1,2 6,4	0,025	C_{IIIa}^{MgCa}
20		0,1–0,3	12,2 86,9	<2,0	<1,0	1,8 13,1	3,6 38,3	3,1 55,3	0,5 4,3	0,5 2,1	0,022	C_{II}^{CaMg}

Почвогрунты степного Зауралья в связи со сложностью условий почвообразования характеризуется большим разнообразием типов и разновидностей (серые лесные почвы, чернозёмы, солонцы и солончаки и др.). Структура почвенного покрова также отличается большой пестротой. В южной части Зауральской равнины распространены относительно малогумусные чернозёмы южные, обыкновенные и солонцеватые. Они сочетаются здесь в основном с их маломощными разновидностями, отчасти с солонцеватыми чернозёмами и лугово-чернозёмными почвами. По мере перехода от предгорий к равнинной части структура почвенного покрова становится более сложной. Преобладают чернозёмы обыкновенные.

Анализ химического состава водных вытяжек почвогрунтов свидетельствует о том, что анионный состав их преимущественно гидрокарбонатный (69–100%), содержание сульфатного иона составляет 9–77, хлоридного — 2–31%. В катионном составе доля двухвалентных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) составляет соответственно 54–77 и 11–27%, а одновалентных ($Na^{+}+K^{+}$) — обычно 7–21, иногда до 65–76% (содово-засолённые почвы). Вытяжки преимущественного содового типа. M вытяжек из пород гумусового горизонта (0–0,25 м) колеблется от 26,6 до 82,3 ммоль/100 г, а в интервале глубин 1,0–1,5 м — от 16,1 до 276,8 ммоль/100 г, т. е. появляются слабосолонцеватые почвы. Они связаны с разложением (гидролизом) натриевых полевошпатовых пород, широко развитых в описываемом районе. В ПК преобладают двухвалентные катионы (до 97–99%), ёмкость ПК 34–60 ммоль/100 г. Величина соотношения $Ca^{2+}/(Na^{+}+K)^{+}$ изменяется от 27 до 95.

Таблица 7.5

Состав ПК почвогрунтов (КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ) ЗИЛАЙСКОГО ПЛАТО

№№ проб	№№ разрезов	Глубина, м	Поглощенные катионы, мг/100 г, %-моль				ЕПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa^{2+}}{rNa^{+}+rK^{+}}$
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}		
1	1	0,0–0,1	661,3 83,5	73,0 15,2	3,0 0,3	16,0 1,0	39,54	61,11
2		0,1–0,2	501,0 82,1	60,5 16,3	3,0 0,4	13,3 1,2	30,44	53,19
3		0,2–0,5	420,8 79,1	61,0 18,9	3,2 0,5	11,7 1,2	26,45	47,73
4		0,5–0,7	420,8 76,7	73,0 21,9	3,2 0,5	9,0 0,9	27,37	56,76
5		0,8	350,7 77,3	59,0 21,4	3,0 0,6	6,2 0,7	22,64	60,34
6	2	0,0–0,1	751,5 81,5	94,6 16,9	3,2 0,3	22,6 1,3	46,0	52,08
7		0,3	126,3 70,7	24,4 22,6	11,3 5,5	4,3 1,2	8,91	10,50
8	3	0,0–0,2	420,8 80,0	59,5 18,6	2,8 0,5	9,8 0,9	26,26	56,76
9		0,2–0,5	320,6 78,1	50,8 20,4	1,8 0,4	8,6 1,1	20,48	53,33
10		0,6	310,6 80,6	42,5 18,1	2,3 0,5	5,9 0,8	19,24	62,0
11	4	0,6–0,1	501,0 83,3	55,1 15,1	5,3 0,8	9,4 0,8	30,00	53,19
12		0,1–0,2	200,4 79,1	29,3 19,1	1,6 0,6	6,2 1,2	12,64	43,48
13		0,2–0,5	260,5 75,9	45,9 22,0	1,6 0,4	10,9 1,7	17,12	37,14
14		0,6–0,7	390,8 77,4	65,1 21,3	2,3 0,4	9,8 0,9	25,21	55,71
15	5	0,0–0,1	631,3 86,0	58,0 13,0	2,3 0,3	10,1 0,7	36,63	87,50
16		0,1–0,2	270,5 78,2	42,0 20,0	2,3 0,6	7,8 1,2	17,26	45,0
17		0,2–0,5	470,9 74,1	96,2 25,0	2,3 0,3	7,4 0,6	31,70	81,03
18		0,6	106,2 75,9	18,7 22,1	1,6 1,0	267 1,0	6,98	37,86
19	6	0,0–0,1	501,0 83,1	58,4 16,0	1,2 0,2	2,7 0,7	30,08	92,59
20		0,1–0,3	160,3 73,3	32,0 24,1	3,5 1,4	5,5 1,3	10,92	27,59

В бассейне нижнего течения р. Таналык (на площади $>240 \text{ км}^2$) развиты солонцово-солончаковые комплексы почв вместе с солонцеватыми чернозёмами и лугово-чернозёмными почвами. По солевому составу они относятся к градации сильной засоленности сульфатного и хлоридно-сульфатного, иногда содового типов. В почвогрунтах преобладает сернокислый натрий (до 50%). Содержание сульфатного иона составляет 30–50, хлоридного — <17 , а гидрокарбонатного — 1–3, редко до 10%. Концентрация микроэлементов составляет (мг/кг): *Mn* 50–200, *Cu* 5–10, *Co* 3–4, *B* 0,6–1,0, *Mo* 0,04–0,23. На орошаемых участках (созданных в основном в долинах рек) происходит интенсивное накопление микроэлементов в почвогрунтах, особенно в интервале глубин 0–0,25 м (мг/кг): *Mo* 10, *Pb* 21–38, *Co* 27–39, *Cu* 31–66, *Ni* 44–77, *Cr* 11–260, *F* 260–400, *Mn* 727–6150.

Высокое содержание марганца в почвогрунтах определяется геологическим строением данной территории и сильно колеблется в зависимости от минералогических особенностей почвообразующих пород, их механического состава, реакции среды. По данным В.К. Гирфанова и Н.Н. Ряховской [1975], почвы Зауралья отличаются избыточным содержанием марганца. На орошаемых участках наблюдается усиление процессов накопления марганца в почвах: концентрация марганца в интервале 0–0,25 м (гумусовый горизонт) достигает 5385–6150 мг/кг, а в суглинках интервала 1,0–1,5 м — 710–4463 мг/кг породы. Ураганное содержание марганца верхнего интервала объясняется высокой ёмкостью ПК гумусового горизонта (59,7 ммоль/100 г).

Как отмечает В.Ф. Корякина [1974], гетеровалентный марганец является важным регулятором окислительно-восстановительных процессов, происходящих в почвах и растениях; влияет на синтез таннидов, алкалоидов, регулирует обмен азота и других процессов.

Значительная часть (до 70%) Южного Урала покрыта лесом. Лесная подстилка является основным источником ОВ, азота, зольных элементов лесных почв [Старова, Абдрахманов, Борисова и др., 2003]. Интенсивностью и ходом разложения растительных остатков и освобождением заключённых в них химических элементов и соединений во многом определяется направленность почвенных процессов. По реакции среды резко отличаются подстилки хвойных и лиственных пород: величина *pH* первых составляет 5,1–5,4, а вторых — 6,0–6,3. Аналогичная закономерность обнаруживается и в ёмкости ПК (ммоль/100 г): 72–80 — в березняках, 48–53 — в сосняках и 35–42 — в ельниках.

Высока гидрогеологическая роль лесной подстилки, химический состав и водные свойства которой зависят от состава пород. Лесная подстилка в ненарушенном состоянии обладает высокой влагоёмкостью и хорошей водопроницаемостью: влагоёмкость елово-пихтовой подстилки на Южном Урале составляет 300, сосновой — 250–280, березняковой — 200–230%.

7.2. Техногенная трансформация обменно-адсорбционных свойств глинистых пород

Миграция минерализованных вод через глинистые породы сопровождается метаморфизацией их вследствие целого ряда физико-химических процессов (растворения, выщелачивания, окисления, поглощения отдельных компонентов и пр.). В связи с фильтрационной анизотропностью пород многие реакции между стоками, подземными водами и породами протекают с изменением объёма растворов, значений pH , Eh и других параметров.

Нами рассматриваются несколько типов сточных вод, участвующих в обменно-адсорбционных процессах: попутные рассолы нефтедобывающих и горнодобывающих предприятий, промышленно-бытовые стоки, стоки животноводческих комплексов. Состав растворов приведён в таблице 7.6.

7.2.1. Районы нефтяных месторождений Предуралья

Изучение состава водорастворимых солей и ионообменных свойств глинистых неогеново-четвертичных осадков, на которые оказывают воздействие стоки первого типа (см. табл. 7.6, № 1), проводилось в прудах-накопителях нефтепромысловых вод, построенных около 50 лет назад на нефтяных месторождениях (Манчаровском и Шкаповском), расположенных в различных геолого-структурных условиях и функционировавших в сроки различной длительности [Абдрахманов, 1990, 1991; Абдрахманов, Попов, 1990, 2011, 2013; Абдрахманов и др., 1995; Попов, Абдрахманов, 1997; Попов и др., 1996; Никаноров, Стародомская, 2009].

Манчаровское месторождение находится в пределах Бирской впадины, разделяющей Пермско-Башкирский и Татарский своды. Зона активного водообмена сложена преимущественно глинистыми породами неогенового возраста. Накопитель попутных рассолов функционировал 24 года. Размеры его: площадь 150×50 м, глубина 4 м. В настоящее время он ликвидирован (рекультивирован). Геологический разрез пруда (рис. 7.4) сверху вниз представлен: 1) насыпным слоем (глины, суглинки), интенсивно пропитанным нефтью, мощностью до 3 м; 2) четвертичными заторфованными серыми глинами (2–2,5 м) с сильным нефтяным запахом и 3) плиоценовыми коричневыми, светло-коричневыми суглинками (вскрытая мощность до 11 м).

Скважинами 1, 1а и 2 на глубине 1,7–5,9 м вскрыты грунтовые воды с высокой минерализацией (23,2–85,8 г/л) хлоридного натриевого и кальциево-натриевого состава (типа IIIб). Ниже пруда в овраге отмечаются источники с хлоридной кальциево-натриевой водой (36,9–41,6 г/л).

Таблица 7.6

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТОЧНЫХ ВОД

№№ п/п	Место отбора пробы	М, г/л	pH	Компоненты, мг/л, моль/л, %-моль										Индекс состава воды		
				HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺			K ⁺
1	Шкаповское нефтяное месторождение	290	4,35	14,6 0,24 —	—	17,3 0,36 —	181400 5115 100,0	—	—	—	27370 1665 26,6	5095 419 8,2	76560 3370 65,2	—	—	Cl _{CaNa} ₁₁₁₆
2	Дистиллерная жидкость ОАО «Сода»	170	8,5	366,0 6,0 0,2	1200 40,0 1,3	1255 26,0 0,9	103660 2923 97,6	—	—	—	38777 1935 64,7		24315 1057 35,3	—	—	Cl _{NaCa} ₁₁₁₆
3	Промыленно-бытовые стоки (Уфимская городская свалка), гл. 5, 1 м	11,4	7,3	5612 92,0 67,0	—	50,0 1,0 0,8	1531 43,2 31,5	63,8 1,0 0,8	—	—	202,4 10,1 5,0	122,8 10,1 5,0	2670 116,1 57,9	1160 64,3 32,1		Cl _{CaNa} ₁
3а	Уфимская городская свалка, гл. 6,3 м	3,6	5,91	341,6 9,4	—	282,8 9,8	1699,7 80,0	29,0 0,8	—	—	564,2 47,0	18,5 2,5	694,0 50,0	2,0		Cl _{CaNa} ₁₁₁₆
4	Стоки Рошинского свиного комплекса	5,6	7,1	2928 48,0 64,2	—	24,7 0,51 0,7	808,0 22,79 30,5	8,0 0,13 0,2	40,0 1,05 1,4	70,8 2,24 3,0	88,2 4,40 5,5	12,2 1,00 1,2	496,1 21,57 26,9	345,2 8,83 11,1	800 44,3 55,3	Cl _{CaNa} ₁

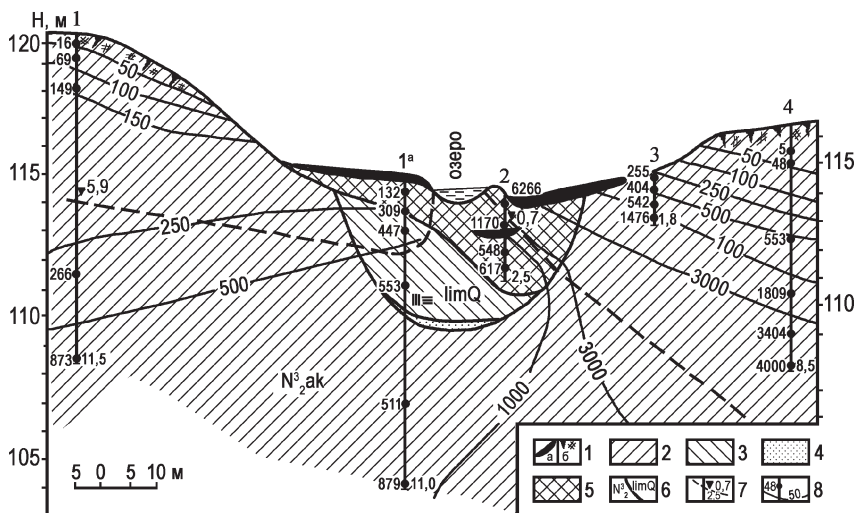


Рис. 7.4. Гидрогеологический разрез пруда-накопителя нефтепромысловых стоков в долине р. Манчарка

1–5 — породы: 1а — битум, 1б — почва, 2 — суглинок, 3 — глина заторфованная, 4 — песок, 5 — насыпной грунт; 6 — стратиграфическая граница; 7 — скважина: цифры: справа — уровень воды (м) и глубина (м); 8 — изолиния содержания Cl-иона в поровом растворе (ммоль/100 г)

Породы, слагающие ложе и борта пруда, сильно засолены нефтепромысловыми стоками. Водорастворимые соли представлены преимущественно хлоридами натрия и кальция (рис. 7.5), являющимися основными компонентами нефтепромысловых рассолов. В водных вытяжках (скв. 1а) присутствует также гидрокарбонат натрия (до 15 ммоль/100 г). В бортах пруда насыщенность глинистых пород солями резко возрастает с глубины 4–8 м, а чаще нарастание её отмечается сверху вниз. Количество солей в водных вытяжках колеблется от 154 до 10277 мг/100 г. По преобладающим анионам они в основном принадлежат к хлоридному классу. Содержание хлора колеблется от 5–50 до 5000–6266 мг/100 г. В отдельных вытяжках в довольно большом количестве присутствует гидрокарбонат-ион (до 1756 мг/100 г). В катионном составе преобладают натрий (до 2959 мг/100 г) и кальций (до 676 мг/100 г). Содержание магния не превышает 25–36 мг/100 г, и лишь в одном случае (скв. 2, глубина 0,1 м) его содержание достигает 208 мг/100 г.

Влияние крепких рассолов на глинистые породы не ограничивается изменением состава водорастворимых солей. Значительная перестройка коснулась и ПК пород. Сравнение состава поглощённых катионов и ёмкости обмена глинистых отложений, не подверженных процессам техногенеза и интенсивно метаморфизованных под влиянием пластовых рассолов, свидетельствует о существенных изменениях последних (см. рис. 7.3, 7.5).

Ход изменения ёмкости ПК до глубины 2–5 м в обоих случаях совпадает: вначале она резко падает (с 43,0 до 21,1–15,7 ммоль/100 г), затем повышается (до 35,9–37,8). Начиная с глубины 7–8 м, в условиях техногенного влияния ёмкость обмена снова снижается до 18,7–9,1 ммоль/100 г (см. рис. 7.5), тогда как в ненарушенных условиях она относительно стабильна (см. рис. 7.3).

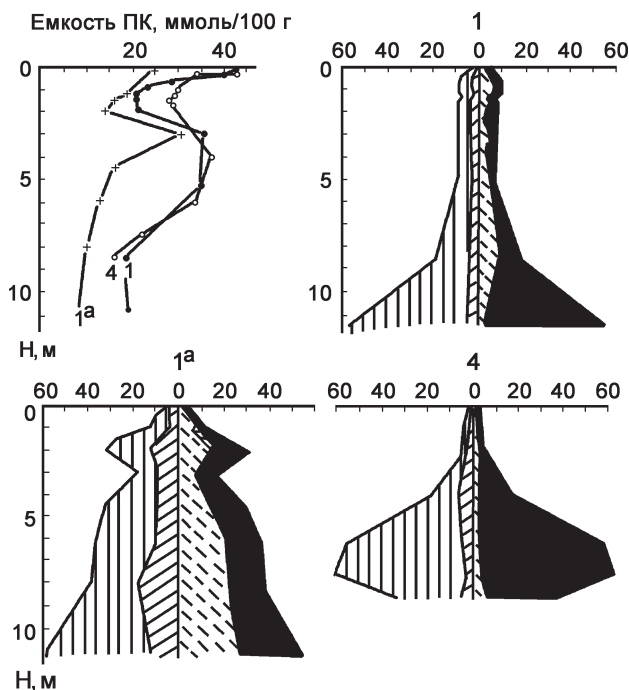


Рис. 7.5. Изменение с глубиной ёмкости ПК и состава поровых растворов пород пруда-накопителя нефтепромысловых стоков в долине р. Манчарка

1, 1a, 4 —разрезы скважин. Остальные условные обозначения см. на рис. 7.1

Обратимся к качественным изменениям в ПК. В плиоценовых отложениях, не подверженных процессам техногенеза (см. рис. 7.2), содержание одновалентных катионов не превышает 32,4 мг/100 г (4,2%). В результате катионообменных процессов между породой и нефтяными рассолами в глинистых осадках, слагающих основание пруда, концентрация натрия и калия достигает 150–334 мг/100 г, что составляет 37,0–62,5% от общей ёмкости ПК (рис. 7.6). Доля кальция при этом снижается от 97–94 до 56–37% (от 830–400 до 200–150 мг/100 г). Относительное содержание магния также резко падает от 35–20 до 15–1%. Наблюдается уменьшение и общей ёмкости поглощения (рис. 7.7).

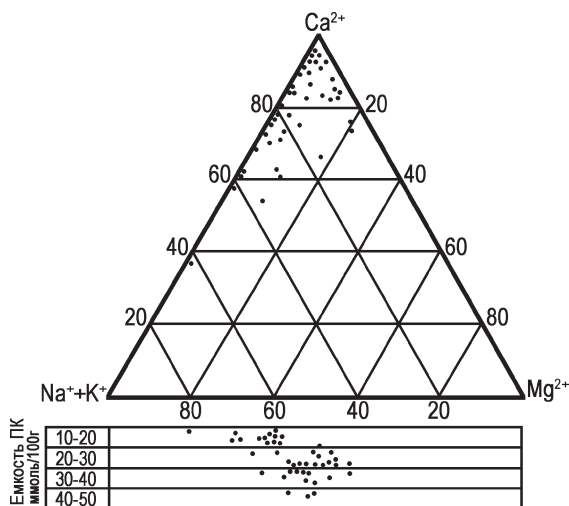


Рис. 7.6. Состав адсорбированных катионов и ёмкость ПК пород пруда-отстойника

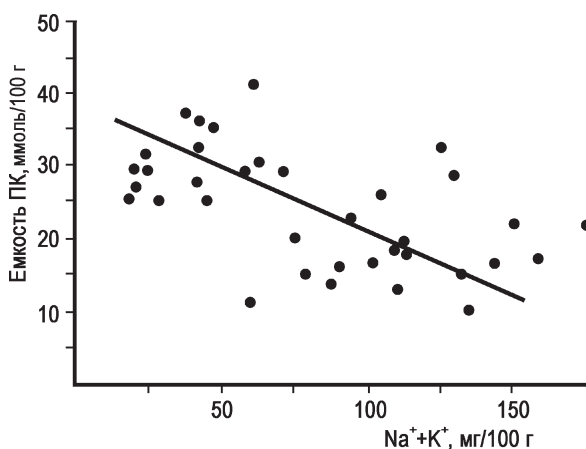


Рис. 7.7. Зависимость концентрации адсорбированного натрия от ёмкости ПК пород районов воздействия нефтепромысловых рассолов

В результате вытеснения натрием, содержащимся в рассолах в высоких концентрациях (88 г/л), кальция и магния из ПК пород величина отношения мольных количеств двух- и одновалентных катионов в ПК снижается от 38,2 до 0,9. При дальнейшем рассолении грунтов под влиянием метеогенных вод химический состав подземных вод эволюционирует в направлении:



Реальность подобной метаморфизации подтверждается имеющимися фактами формирования содовых растворов на рассматриваемом участке (в частности, в пруде-накопителе).

Другой пруд находится на Шкаповском нефтяном месторождении, расположенном в пределах Татарского свода. В рельефе свод выражен Бугульминско-Белебеевской возвышенностью, со средними абсолютными отметками 300–400 м, глубоко расчленённой (до 100–150 м) долинами рек. Зона интенсивного водообмена, где развиты пресные воды, сложена верхнеказанскими терригенно-карбонатными породами. Карбонатные осадки подвержены карстовым процессам.

Пруд-отстойник был сооружён в 1960–1961 гг. в долине р. Базлык (левый приток р. Дёма), заложенной в верхнеказанских карбонатных породах (рис. 7.8). В основании и левом борту долины развиты делювиальные и перигляциальные глины и суглинки мощностью до 10 м. Сброс попутных рассолов с M 270 г/л осуществлялся в течение 1962–1966 гг. При сооружении названной ёмкости предполагалось, что глинистый экран явится надёжной изоляцией, и утечка через него, ввиду слабых фильтрационных свойств пород, будет незначительной. Однако уже в первый год эксплуатации пруда (летом 1963 г.) ниже плотины появились грифоны солёных вод, и наблюдалось засоление источников (рис. 7.9, № 25), ранее использовавшихся для целей водоснабжения (с. Базлык в 2 км ниже пруда и др.). В результате этого эксплуатация пруда была прекращена.

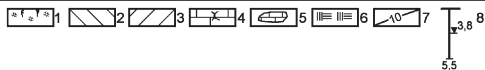
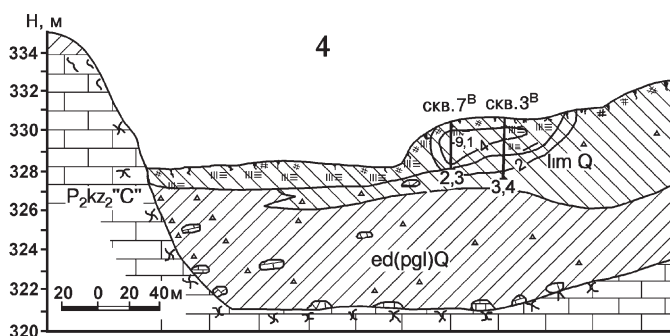
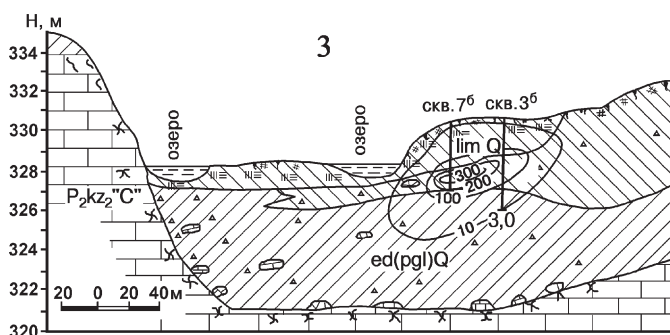
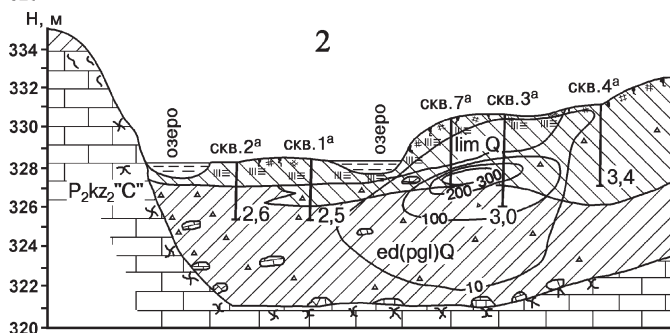
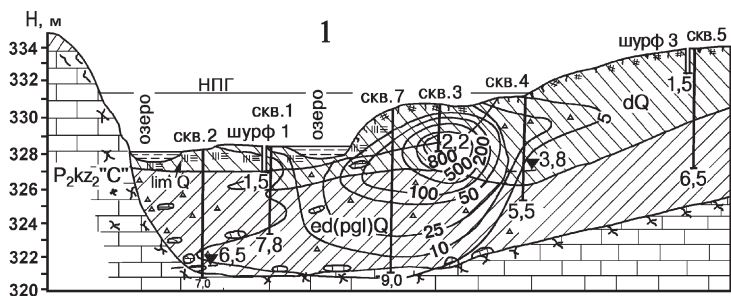
Через 5–6 лет после прекращения сброса в него рассолов содержание солей в глинистых отложениях под дном пруда (на глубине до 2 м) составляло 2000–2500 мг/100 г породы (хлора 1200–1500 мг/100 г). В то же время M водных вытяжек из глин, не подверженных засолению (на склонах долин), составляла 40–70 мг/100 г (хлора 1,8–3,6 мг/100 г). По составу они гидрокарбонатные натриево-кальциевые типа I.

Повторное изучение грунтов основания пруда-накопителя, выполненное через 19 лет после его ликвидации (1984 г.), показало (см. рис. 7.8, разрез 1), что под первой надпойменной террасой и дном пруда, ежегодно затопливаемыми талыми водами, произошло существенное рассоление глинистых отложений.

Содержание солей снизилось до 70–90, а хлора — до 3–10 мг/100 г. На участках, где породы не были подвержены интенсивному промыву (II надпойменная терраса и нижние части склонов долины — скв. 3 и 7), в них сохранились значительно большие количества хлоридных солей

Рис. 7.8. Содержание Cl -иона в породах основания пруда-накопителя нефтепромысловых сточных вод в долине р. Базлык

1–6 — породы: 1 — почва, 2 — глина, 3 — суглинок, 4 — известняк, 5 — обломки пород, 6 — заторфованные почвогрунты; 7 — изолиния содержания Cl -иона (мг/100 г); 8 — скважина: внизу — глубина (м), выше — уровень воды (м)



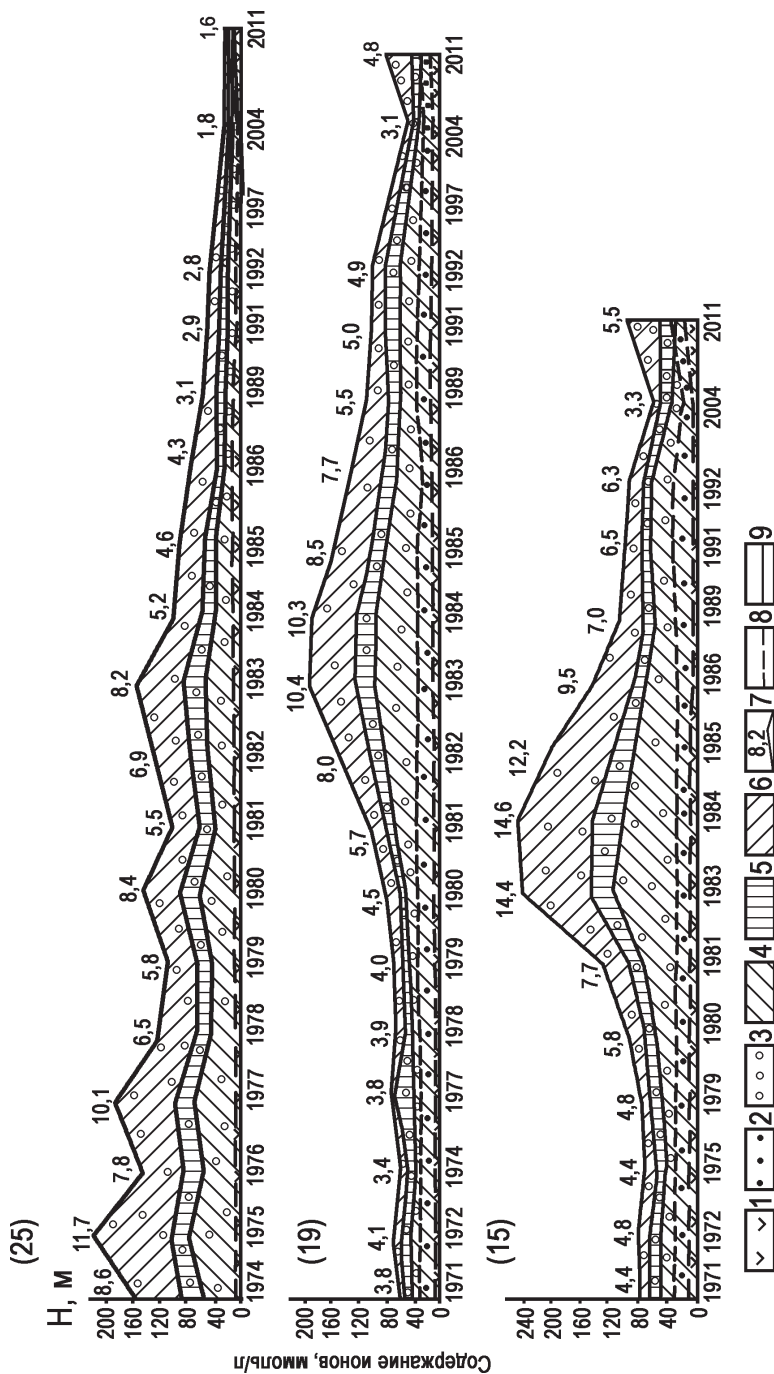


Рис. 7.9. Изменение химического состава и M подземных вод верхнепермских отложений Шкаповского нефтяного месторождения

1–6 — ионы: 1 — гидрокарбонатный, 2 — сульфатный, 3 — хлоридный, 4 — кальциевый, 5 — магниевый, 6 — натриевый и калиевый; 7 — минерализация (г/л); 8–9 — гидрогеохимические границы: 8 — анионного состава, 9 — катионного состава

(до 350–1600 мг/100 г, в том числе хлора 100–870 мг/100 г). Повышенной M (до 1,5 г/л) при гидрокарбонатно-хлоридном кальциево-натриевом составе (типа IIIб) характеризовались и подземные воды, вскрытые на глубине 7–8 м в верхнеказанских известняках, подстилающих почвогрунты зоны аэрации.

С целью выяснения дальнейших изменений в водно-солевом режиме глинистых пород и их обменно-адсорбционных свойств в июле 1991 г., августе 1997 г. и июле 2011 г. выполнен цикл повторных исследований. Опробования проводились в тех же точках, что и ранее.

Как видно (см. рис. 7.8, разрез 2), к 1991 г. произошло дальнейшее расслоение пород в чаше водохранилища. В основании ёмкости содержание хлор-иона (рис. 7.10) уже не превышало 3–7 мг/100 г (скв. 1а, 2а), что близко к его фону в естественных условиях (3–5 мг/100 г). На второй надпойменной террасе также произошло снижение концентрации солей до 370–620 мг/100 г (хлора до 200–380 мг/100 г).

Промыв осуществлялся талыми и дождевыми водами. Весной напор воды в водохранилище достигает 3–5 м, что влечёт рост вертикального градиента фильтрации под его дном. Затем в результате инфильтрации

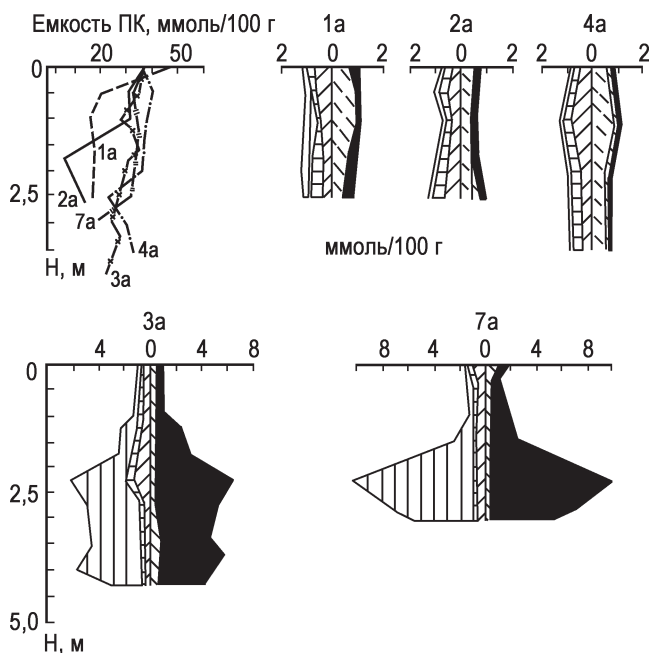


Рис. 7.10. Изменения с глубиной ёмкости ПК и состава поровых растворов пород пруда-отстойника в долине р. Базлык

Условные обозначения см. на рис. 7.1

уровень в водохранилище быстро падает, и к середине лета — осени здесь остаются только небольшие озёра, покрытые с поверхности слоем нефти толщиной до 2–3 см. Вода в озёрах пресная (M 0,31 г/л) гидрокарбонатного натриево-кальциевого состава типа I. Содержание хлора в ней не превышает 14 мг/л.

Качественные изменения происходят и в составе ПК глинистых пород. Вне участков влияния техногенеза на геологическую среду глинистые породы характеризуются повышенными значениями ёмкости ПК до 40–45 ммоль/100 г. В составе обменных катионов доминирующими являются кальций (до 97%) и магний (7,0–75%). Доля натрия и калия не превышает 2–4%. Под прудом-накопителем (после прекращения сброса стоков) в результате катионообменных процессов между породой и нефтяными рассолами в глинистых осадках, слагающих основание пруда, концентрация натрия и калия достигает 100–250 мг/100 г (10–53,5%). Доля кальция снижается до 60–47%.

Следует отметить, что относительно кратковременное (2–3 года) воздействие нефтепромысловых рассолов на глинистые отложения, а затем длительный промыв их маломинерализованными атмосферными осадками в течение 38 лет значительно изменили не только солевой состав пород, но вызвали изменения и в составе поглощённых катионов. В ПК вновь стали преобладать двухвалентные катионы: кальций — 76–91,5%, магний — 19,5–40%, в отдельных разрезах — до 88%. Концентрация натрия и калия составила 1,3–4,5%. Повышенное содержание (до 9–12,5%) одновалентных катионов сохранилось только в насыщенных хлоридными солями разрезах (скв. 3а, гл. 1,75–3,3 м; скв. 7а, гл. 1,5–3,0 м). Ёмкость ПК глинистых пород в интенсивно промытой части пруда при этом остаётся низкой — 16,27–19,69 и 6,68–14,69 ммоль/100 г. В террасовой части, где отсутствовали интенсивное засоление и последующий промыв, величина ёмкости ПК существенно выше (28,0–45,3 ммоль/100 г) (см. рис. 7.10).

В 1997 г. максимальное содержание хлора в скважине 7б составило 371 мг/100 г при общем снижении концентрации солей в породах (см. рис. 7.8, разрез 3). Исследования, проведённые в 2011 г. показывают, что содержание хлора снизилось до 9,1 мг/100 г (см. рис. 7.8, разрез 4) при фоновом содержании в этом регионе около 5 мг/100 г. Надо особо подчеркнуть то, что содержание нефтепродуктов в породах в течение всего срока наблюдений существенных изменений в сторону снижения не претерпело.

Наблюдения за уровнем M воды в источнике (см. рис. 7.9, № 25), расположенном в 1,5 км от пруда-накопителя, представлены на рисунке 7.11. Из него видно, что кривая зависимости M воды от количества лет, прошедших после загрязнения, имеет вид экспоненты и описывается уравнением $y = 10,027e^{-0,0599x}$, $R^2 = 0,9279$, т. е. достоверно на уровне вероятности $P > 0,95$ [Абдрахманов, Габбасова и др., 2006; Габбасова, Абдрахманов

и др., 1997]. Кривая показывает, что в первые 20 лет M изменяется в диапазоне 12–5 г/л и неравномерна по годам, в последующие годы снижение происходит более плавно и последовательно. Резкие колебания M воды в первые годы при высоком содержании солей в большей степени зависит от суммы годовых осадков. При концентрациях ниже 5 г/л — M уменьшается постепенно и мало зависит от колебаний суммы годовых осадков.

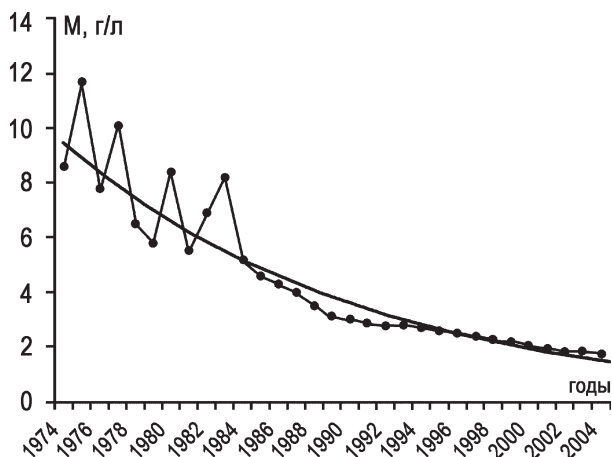


Рис. 7.11. Динамика M воды источника в 1,5 км от пруда-накопителя

В источниках за пределами зоны влияния нефтепромысловых стоков M воды составляет 0,5 г/л. Если решить полученное уравнение, подставив в него известную величину $y=0,5$ г/л, можно найти x , характеризующий количество лет, необходимых для полного рассоления воды (126 лет):

$$y = ae^{-kx}, e^{-kx} = ay^{-1}, \ln ay^{-1} = kx, x = l/k \times \ln a/y.$$

При $k=0,0599$, $a=10,027$, $y=0,005$ — $x=126$. Следовательно, полное опреснение подземных вод происходит не менее чем через несколько десятков лет после ликвидации пруда-накопителя. Этот прогноз хорошо согласуется с ранее полученными нами данными [Абдрахманов, 1993, 2005] о необходимости прохождения тройного водообмена для восстановления в горных породах природных условий.

Оценивая степень воздействия пластовых нефтяных рассолов на верхнюю часть зоны гипергенеза, надо подчеркнуть, что они формируют новые, ранее не свойственные отложениям геохимические типы вод. M подземных вод во многих случаях достигает 5–10 и даже 30–50 г/л. В солевом составе их преобладают хлориды натрия, кальция и магния (см. рис. 7.9). При этом процессы самоочищения водоносных горизонтов

и восстановление природных условий даже после ликвидации источника загрязнения в благоприятных гидрогеологических условиях (интенсивный промыв) продолжают в течение нескольких десятков лет. Столь продолжительное время воздействия процессов, протекающих в зоне аэрации, на геохимический режим подземных вод обусловлено большим количеством солей, накопленных глинистыми породами, их слабыми фильтрационными показателями и рядом других причин (в том числе обменно-адсорбционными свойствами пород).

При попадании нефтепромысловых рассолов на поверхность земли на физико-химическое состояние грунтов оказывают влияние не только минерализованные воды, но также нефть, нефтепродукты, ПАВ и другие органические вещества. Миграция нефти в породах сопровождается сорбционными процессами. Наибольшей сорбционной активностью обладают глинистые породы, состоящие из минералов группы монтмориллонита. Наши исследования [Попов, Абдрахманов, Тугуши, 1992] состава глинистых осадков зоны аэрации, как уже отмечалось в разделе 7.1, свидетельствуют о том, что в них преобладают минералы группы смектита — монтмориллонита (до 75%). При наличии в глинистой фракции минералов этой группы в результате сорбции нефтяных компонентов наблюдается образование органоминеральных соединений [Тютюнова, 1987]. Одновременно изменяется ионно-солевой комплекс пород зоны аэрации. В обменных процессах при этом будут участвовать не только катионы, но и органические молекулы, проникая в межслойные пространства глинистых минералов. Как отмечает И.Д. Зхус [1966], под влиянием внедрения нефтепродуктов в осадочные породы в ходе эпигенеза монтмориллонит может превращаться в гидрослюда.

Как известно [Драйвер, 1985], в межслойном пространстве монтмориллонита присутствует вода, количество которой определяется природой межслойного катиона. Когда межслойные катионы представлены кальцием и магнием, имеется обычно два слоя молекул воды. В подобной ситуации расстояние между базальными поверхностями (около 1,4 нм) и влажность породы невелики. В случае проникновения в межслойное пространство натрия, количество воды здесь может увеличиваться во много раз, что приводит к набуханию минеральных частиц, разрушению структуры и резкому изменению проницаемости.

Аналогично поведение минералов этой группы и в разного рода органических средах. Изменение базальных межплоскостных расстояний при этом составляет от 0,95 до 1,25 нм, что соответствует внедрению одного слоя молекул воды, а увеличение до 1,55 нм отвечает двойному слою воды. В растворах *NaCl* степень разбухания в зависимости от концентрации электролита резко увеличивается, межпакетное расстояние изменяется от 2,0 до 15,0–20,0 нм и образуется 3–4 слоя воды [Минералогическая энциклопедия, 1985].

Приведённые данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии рассолов, насыщенных различными минеральными и органическими соединениями, с глинистыми породами наблюдается изменение не только состава гидратированных и адсорбированных катионов, но и общей ёмкости ПК. Последнее, как представляется, связано как с природой участвующих в обменно-адсорбционных реакциях катионов, так и с наличием в техногенных растворах нефтепродуктов, обволакивающих глинистые частицы и таким образом затрудняющих проникновение ионов раствора в диффузный слой глинистых минералов.

Понятия «активный водообмен», «свободный водообмен», «зона интенсивной циркуляции» и др. — суть теоретические категории классической (линейной) гидрогеодинамики, относящиеся к верхним горизонтам литосферы, находящимся в сфере воздействия современных физико-географических факторов. Но с позиций практической деятельности человека, для которого пресные подземные воды являются жизненно важным продуктом, геологическая среда, вмещающая их, предстаёт как достаточно консервативный субстрат, долгое время хранящий память о нанесённом ему геохимическом ущербе. Ведь загрязняющие вещества, единожды попав в водоносный горизонт, могут оставаться в нём очень долгое время, на протяжении жизни нескольких поколений. Поэтому главное в проблеме охраны пресных вод районов нефтяных месторождений — это, в первую очередь, предупреждение попадания нефтепромысловых рассолов на поверхность земли и в водоносные горизонты. Эта цель может быть достигнута только в результате внедрения комплекса мероприятий по разведке и разработке месторождений, обустройству нефтепромыслов и пр. на базе современных представлений о строении и функционировании подземной гидросферы.

7.2.2. Район функционирования химического производства в Южном Предуралье

Изменение структуры и геохимических условий, близких по влиянию к нефтепромысловым стокам, глинистых пород, включая их фильтрационные свойства, изучены при утилизации стоков (табл. 7.6, № 2) Стерлитамакского содово-цементного комбината (СтСЦК), ныне ОАО «Сода».

Фильтрационные свойств глинистых отложений при фильтрации *Cl-Ca* рассолов, в отличие от пресных вод, увеличиваются в 1,5–2 раза, а *Cl-Na* — до 5–10 раз. Особенно резко увеличивается проницаемость монтмориллонитовых глин (в 10 раз и более) и, в меньшей степени, каолиновых. Кроме того, и *T* фильтрующейся воды влияет на проницаемость глин. Рост *T* от 20 до 30 °C увеличивает проницаемость монтмориллонитовых глин в 10, иногда в 100 раз [Гольдберг, Скворцов, 1986]. В целом,

в зависимости от состава глинистых минералов, проницаемость глин в интервале T 20–90 °С увеличивается на порядок и больше.

На Южном Урале глинистые грунты довольно широко используются для устройства противofильтрационных экранов в прудах-накопителях, отстойниках для жидких отходов химической, нефтяной, горной промышленности и сельского хозяйства. Отходы и стоки эти представляют собой хлоридные рассолы с M от 5–10 до 150–200 г/л. При проектировании этих и им подобных сооружений следует иметь в виду, что степень проницаемости глинистых пород при фofльтрации минерализованных растворов значительно выше (до 10 раз и более) по сравнению с пресными водами [Кульчицкий, Гольдберг, 1969; Абдрахманов, Попов, 1985]. Основной прирост значений проницаемости наблюдается в области концентраций до 10–30 г/л. Кроме того, проницаемость глинистых пород меняется с течением времени. Это связано с особенностью глинистых минералов разбухать и закупоривать поровое пространство при взаимодействии с пресной водой. При фofльтрации же через глинистые породы минерализованных вод это явление развито в значительно меньшей степени. Более того, в результате процессов кристаллизации солей из минерализованных вод нередко происходит рост активной пористости пород, а следовательно, улучшение их фofльтрационных свойств.

Структурные и фofльтрационные изменения глинистых грунтов довольно детально изучены в шламонакопителях («Белых морях») ОАО «Сода», расположенного на пойменной террасе р. Белой. В качестве противofильтрационного здесь принят глинистый экран. Химический состав фofiltrующихся стоков (дистиллерной жидкости) ОАО «Сода» приведён в таблице 7.6 (№ 2). Как показали исследования [Мосьяков, Мерков, 1976], глинистый экран нарушенной структуры и подстилающие его грунты в шламонакопителях находятся во взаимодействии с фofiltrующимися растворами.

Глинистый экран создавался из местных четвертичных тяжёлых суглинков мощностью 0,4 м, плотностью веса скелета грунта 1,55–1,60 г/см³ при влажности 25–30% с коэффициентом пористости <0,8. Ниже экрана залегают четвертичные перигляциальные суглинки и глины мощностью 2–3 м. В процессе эксплуатации шламонакопителя шло обогащение солями глинистого экрана и подстилающих суглинков.

При многолетних сроках эксплуатации в глинистых экранах происходят структурные изменения за счёт роста кристаллов солей на поверхности глинистых частиц и в поровом пространстве. А это, в свою очередь, приводит к изменению фofльтрационных свойств глинистого экрана. Установлено, что количественное содержание водорастворимых солей в глинистом экране и подстилающих четвертичных грунтах имеет тесную корреляционную связь с коэффициентами пористости. Изменение пористости глинистого экрана и подстилающих суглинков

[Мосьяков, Мерков, 1976] связано с процессами кристаллизации солей (рис. 7.12).

Рост кристаллов солей, находящихся в ограниченном поровом пространстве, создаёт значительное кристаллизационное давление, которое раздвигает минеральную скелетную часть грунта, увеличивая его пористость. В поровом пространстве образуются кристаллы $CaCl_2$ и $NaCl$. С увеличением пористости сильно возрастает проницаемость глинистых пород (рис. 7.13).

С начала эксплуатации прудов-накопителей коэффициент фильтрации суглинков под глинистым экраном повысился в среднем в 10 раз. Особенно сильно изменилась фильтрационная способность нарушенных грунтов глинистого экрана: за 2-годичный срок эксплуатации коэффициент пористости увеличился в 1,2 раза, коэффициент фильтра-



Рис. 7.12. Структура глинистого экрана после 17-летнего срока эксплуатации пруда-накопителя стоков ОАО «Сода» (электронно-микроскопический снимок, увеличение $\times 1000$)

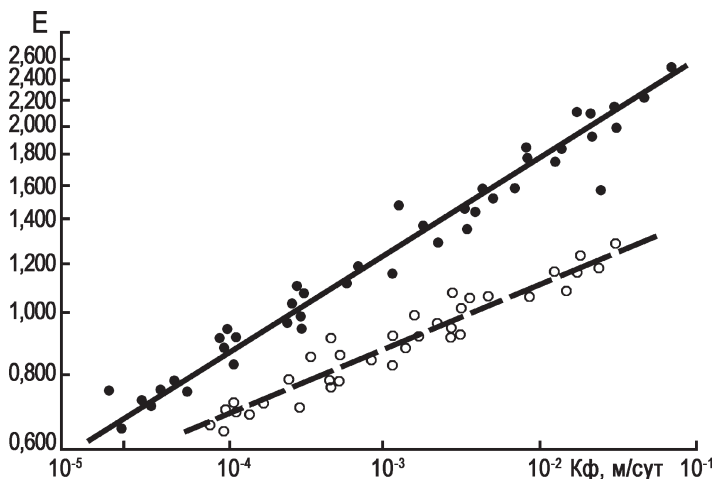


Рис. 7.13. Зависимость между коэффициентами пористости (E) и фильтрации (K_f) глинистого экрана (чёрные кружки) и четвертичных грунтов (белые кружки) [Мосьяков, Мерков, 1976]

ции — в 10 раз, за 4-годовой — соответственно в 1,4 и в 130 раз, за 7-летний — в 1,7 раза и в 180 раз, за 17-летний — в 2,1 раза и в 5300 раз.

Расчёты методом моделирования [Маркина, Цыгуткин, Чавырь, 1988] показали, что влияние подземного стока в результате фильтрации сточных вод из «Белых морей» ОАО «Сода» на качество речных вод (0,2 г/л) вполне соизмеримо с влиянием поверхностных источников загрязнения (0,13 г/л). Это подтверждает необходимость прогнозирования количества солей, поступающих в р. Белую с грунтовыми водами при разработке мероприятий по защите реки от загрязнения.

7.2.3. Районы рудных месторождений Южного Урала

Формирование подземных вод в горнорудных районах Южного Урала в результате взаимодействия отходов и стоков горнодобывающих и горно-обогатительных предприятий с водовмещающими породами рассматривается на примере Семёновской золотоизвлекательной фабрики (СЗИФ), которая функционировала с 1908 по 1995 гг.

В районе исследования развиты вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы девонского возраста: порфириды, туфы андезит-дацитового состава, туффиты кремнистые, туфоалевролиты и пр. Они перекрыты мезозойско-кайнозойскими глинистыми образованиями коры выветривания (рис. 7.14, 7.15). Объём хвостов обогащения (отходов), накопленных в хвостохранилищах составляет >2,6 млн. т. Их минеральный состав представлен (%): кварцем до 50–60, полевыми шпатами до 20–25, глинистыми минералами до 5–10, оксидами железа (гетит, гидрогетит, лимонит, гематит) — до 13–19, сульфидами (пирит, халькопирит, ковеллин, халькозин, сфалерит, галенит, арсенопирит) — до 1–2. Химический состав приведён в таблице 7.7.

В районе исследований сложные геохимические условия подземных вод зоны гипергенеза обусловлены разнообразием вещественного состава пород, различной степенью их тектонической дислоцированности и трещиноватости, своеобразием условий питания, движения и разгрузки подземных вод, часто зависящих от ландшафтно-климатических условий, длительностью контакта инфильтрующихся вод с породами и техногенными образованиями.

Вещественный состав подземных вод в регионе разнообразен. Воды в основном пяти-, шестикомпонентные. Подземные воды вулканогенных образований девона (ирендыкская, улутауская свиты) по анионному составу гидрокарбонатные, реже сульфатно-гидрокарбонатные: содержание HCO_3^- до 80–95, SO_4^{2-} до 30–35%. Хлориды занимают резко подчинённое положение (5–7%). Среди анионов обычно доминирует кальций (45–70%), за ним следуют магний (20–30%) и натрий (5–25%).

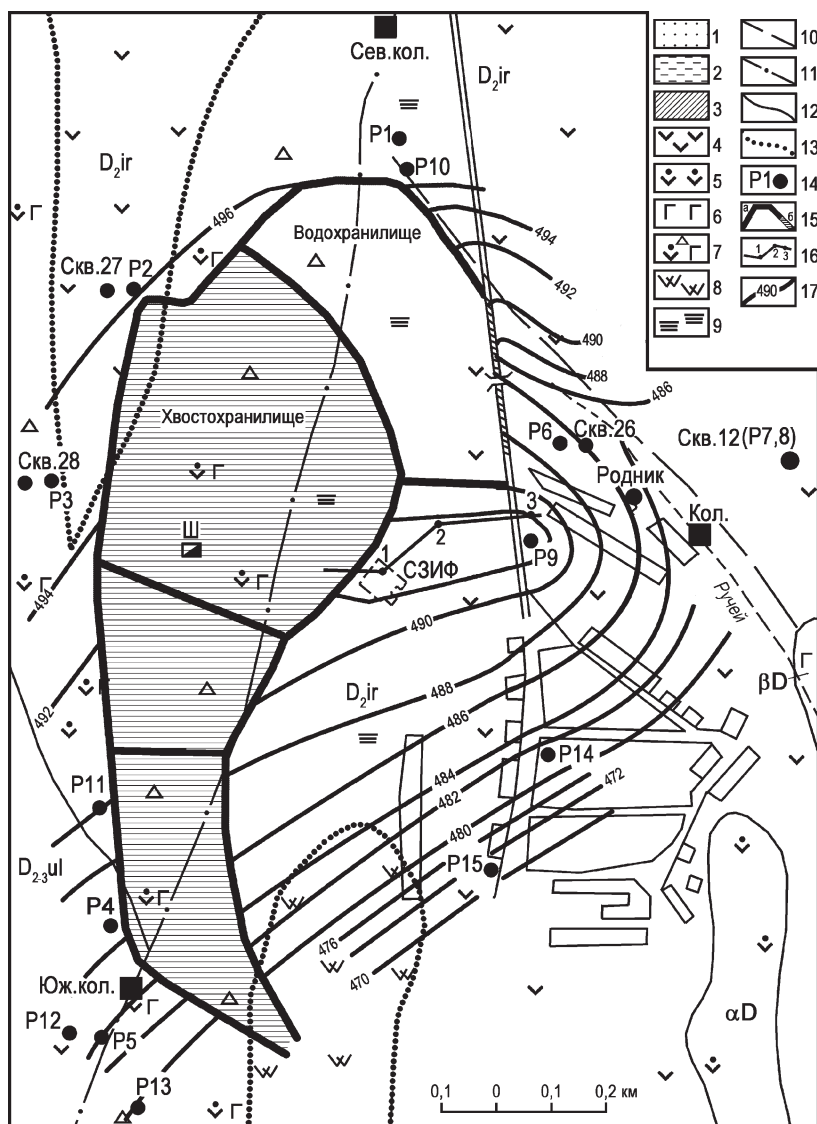


Рис. 7.14. Гидрогеологическая карта района Семёновской ЗИФ

Условные обозначения: 1–2 — техногенные отложения; 3 — делювий (кора выветривания); 4 — порфиры андезитовые; 5 — порфиры миндалекаменные андезитовые; 6 — порфиры базальтовые; 7 — лавобрекчи порфиров; 8 — порфиры дацитовые; 9 — сланцы серицит-хлорит-кварцевые; 10–11 — тектонические нарушения: 10 — без сдвига, 11 — со сдвигом; 12 — стратиграфические границы; 13 — литологические границы; 14 — режимные скважины; 15 — дамба: а — за пределами дороги, б — дамба-дорога; 16 — гидрогеологический разрез Ш–1–4–3; 17 — гидроизогипсы. **Возраст пород:** D_2ir — девон средний (ирендыкская свита); D_{2-3ul} — девон средний – верхний (улутауская свита)

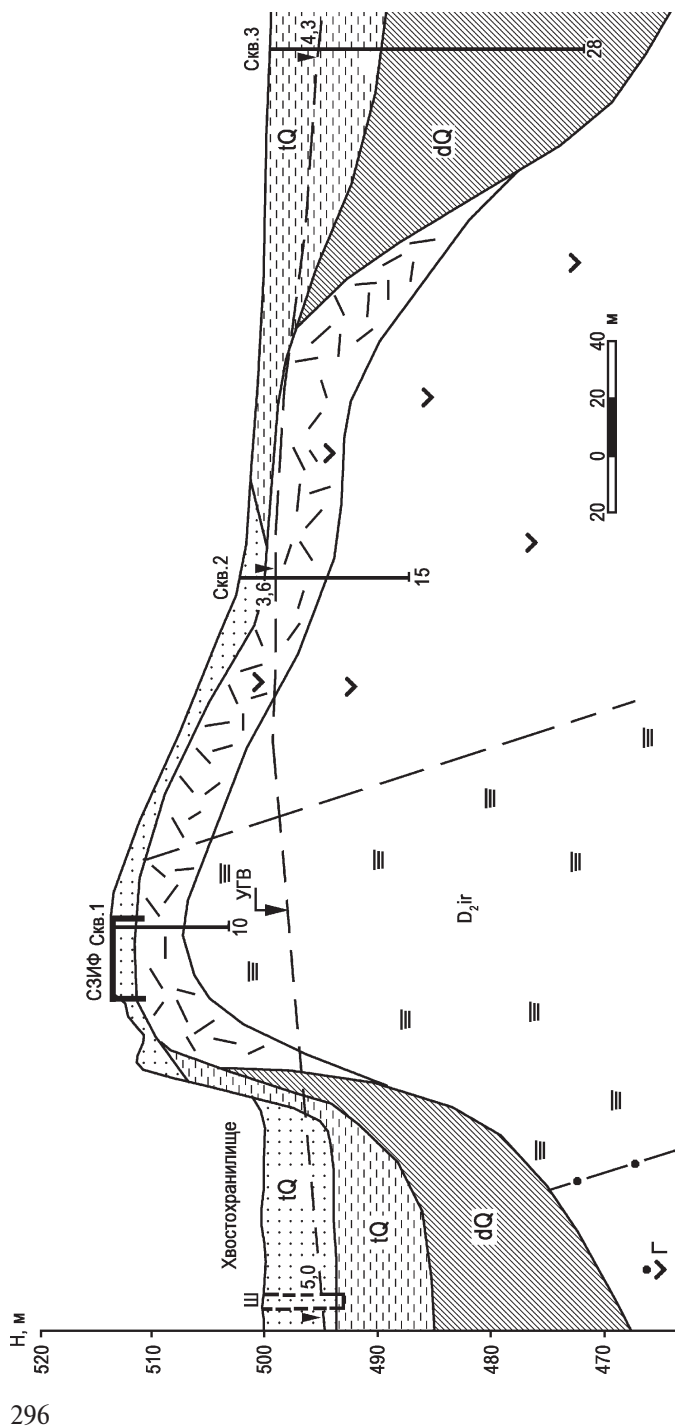


Рис. 7.15. Гидрогеологический разрез по линии III-1-4-3
Условные обозначения см. на рис. 7.14

M подземных вод зоны выветривания — 0,3–0,7 г/л. Химический состав воды одной из пяти скважин, пробуренных для водоснабжения посёлка Семёновской золотоизвлекательной фабрики, характеризуется следующей формулой:

$$Fe\ 0,3\ M\ 0,3\ \frac{HCO^3\ 69\ SO^4\ 23\ Cl\ 8}{(Na + K)56\ Mg\ 29\ Ca\ 15}\ pH\ 6,8.$$

В отдельных скважинах *M* воды составляет 0,28–0,4 г/л, общая жёсткость — 2,72 ммоль/л, *pH* 6,4–6,8, содержание SO_4^{2-} 38,4–64 мг/л, Cl^- 15,4–22 мг/дм³, микроэлементов (мг/л): *Fe* 0,13–0,3, *Al* 0,05, *Mn* 0,01–0,02, *Cu* 0,013–0,09.

Таблица 7.7

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ СЕМЁНОВСКОЙ ЗИФ

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
<i>SiO₂</i>	61,51	<i>MnO</i>	0,09
<i>Al₂O₃</i>	5,90	<i>S_{общ}</i>	2,20
<i>Fe₂O₃</i>	17,01	<i>Cu</i>	0,08
<i>FeO</i>	0,95	<i>Zn</i>	0,08
<i>CaO</i>	1,09	<i>Pb</i>	0,1
<i>MgO</i>	0,52	<i>As</i>	0,08
<i>TiO₂</i>	0,39	<i>Sb</i>	0,009
<i>K₂O</i>	0,79	<i>Se</i>	0,005
<i>Na₂O</i>	0,42	<i>Hg</i>	0,002
<i>P₂O₅</i>	0,13	<i>П</i>	0,0002

Химический состав подземных вод в районе деятельности СЗИФ характеризуется значительными изменениями, вызванными влиянием на них сточных вод предприятия и технологических растворов, применённых на ней. Как видно из таблицы 7.8 и рисунка 7.14, *M* подземных вод (западнее СЗИФ) с севера на юг, от северного колодца к режимной скважине Р1, сначала увеличивается от 0,5–0,8 до 6,2–9,8 (скв. 28, Р2, Р3), а затем постепенно снижается: 5,4 (Р12)–2,4 (Р5)–1,6 (Р4)–0,9 (Р13) г/л.

В восточной части территории СЗИФ и посёлка *M* воды изменяется не так резко: от 0,7 (Р1)–0,6 (Р10) до 2,5 (Р6)–3,4 (скв. 26, Р9) г/дм³. Далее на юг (Р14) содержание солей постепенно уменьшается: 2,4 (Р14)–1,6 (Р15) г/дм³. За период наблюдений с 1996 по 2012 годы максимальная *M* подземных вод несколько увеличилась (от 7,7 до 9,8 г/л). Произошли резкие изменения в их химическом составе. При фоновом сульфатно-

Таблица 7.8

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНЕ СЕМЁНОВСКОЙ ЗИФ

№/№ п/п	Место отбора пробы	Глубина отбора, м	M, г/л	pH	Компоненты, мг/л, ммоль, %моль							Индекс состава воды	
					HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	Реж. скв. 1	2,5	0,7	7,73	122,0 2,00 19,0	323,3 6,73 63,8	64,7 1,82 17,3	52,1 2,60 22,2	66,88 5,50 47,1	82,21 3,57 30,5	0,82 0,02 0,2	S ^{CaNaMg} _{II}	
2	Реж. скв. 2	3,9	4,6	5,41	18,3 0,30 0,4	260,6 5,43 6,9	2574,6 72,61 92,7	330,7 16,5 17,3	451,7 37,15 39,0	957,86 41,65 43,7	2,83 0,07 0,1	C ^{MgNa} _{III6}	
3	Скв. С27	2,0	5,0	5,51	7,9 0,13 0,1	1315,8 27,39 29,6	2304,3 64,99 70,3	290,6 14,50 23,2	392,2 32,25 51,5	363,29 15,8 25,2	2,19 0,06 0,1	S ^{CaMgNa} _{IIIa}	
4	Реж. скв. 3	3,80	9,8	6,44	405,2 6,64 4,5	4615,0 96,08 65,4	1560,4 44,01 30,0	520,0 26,00 15,5	632,3 52,00 31,0	2066,5 89,85 53,5	— — —	C ^{IS} _{II}	
5	Скв. С28	3,4	6,5	6,86	85,4 1,4 1,2	1784,4 37,15 32,7	2658,7 74,98 66,0	350,7 17,5 16,4	532,0 43,75 41,0	1042,7 45,34 42,5	1,97 0,05 0,1	S ^{CaMgNa} _{IIIa}	
6	Реж. скв. 4	5,0	1,6	6,63	48,8 0,8 3,0	476,2 9,91 37,4	561,0 15,82 59,6	80,2 4,00 13,3	133,8 11,00 36,5	347,9 15,13 50,2	1,70 0,04 0,1	S ^{CaMgNa} _{IIIa}	
7	Реж. скв. 5	5,4	2,4	6,70	61,0 1 3,1	793,1 16,51 50,4	539,7 15,22 46,5	88,2 4,40 8,6	143,5 11,80 23,1	800,8 34,82 68,1	4,01 0,1 0,2	C ^{IS} _{II}	
8	Реж. скв. 6	1,2	2,5	6,21	18,3 0,3 0,8	952,9 19,84 53,4	602,6 17,00 45,8	200,4 10,00 20,0	231,0 19,00 38,0	480,6 20,90 41,8	2,47 0,06 0,1	C ^{IS} _{CaMgNa} _{IIIa}	

Таблица 7.8 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
9	Скв. С26	2,5	3,4	5,88	9,2 0,15 0,3	2035,0 42,37 73,4	539,7 15,22 26,4	190,4 9,50 20,8	246,2 20,25 44,4	363,3 15,80 34,6	2,45 0,06 0,1	Cl/S_{CaNaMg}^{CaNaMg}
10	Реж. скв. 7	0,0	0,6	6,88	85,4 1,4 12,9	335,3 6,98 64,5	86,9 2,45 22,6	56,1 2,80 34,9	43,78 3,60 44,9	36,96 1,61 20,1	0,45 0,01 0,1	Cl/S_{NaCaMg}^{NaCaMg}
11	Реж. скв. 8	0,0	0,6	7,82	91,5 1,50 15,2	281,0 5,85 59,4	88,6 2,50 25,4	48,1 2,40 30,0	41,34 3,40 42,6	49,82 2,17 27,2	0,66 0,02 0,3	Cl/S_{NaCaMg}^{NaCaMg}
12	Реж. скв. 10	2,4	0,6	7,60	177,0 2,90 34,7	217,8 4,53 54,3	32,79 0,92 11,0	36,1 1,80 24,2	37,70 3,10 41,7	58,1 2,53 34,0	0,58 0,01 0,1	CS_{CaNaMg}^{CaNaMg}
13	Реж. скв. 11	4,4	4,2	7,80	262,4 4,30 5,6	2384,8 49,65 64,6	810,9 22,87 29,8	168,3 8,40 18,6	248,1 20,40 45,0	378,3 16,45 36,3	1,72 0,04 0,1	Cl/S_{NaMg}^{NaMg}
14	Реж. скв. 12	15,8	5,4	7,64	36,6 0,60 0,6	429,7 8,95 9,6	2964,5 83,61 89,8	188,4 9,40 9,0	501,6 41,25 39,5	1238,6 53,86 51,5	2,24 0,06 0,1	Cl/Mg_{Na}^{MgNa}
15	Реж. скв. 13	9,5	0,9	8,88	67,1 1,10 7,9	333,7 6,95 50,1	206,5 5,82 42,0	23,0 1,15 9,5	29,79 2,45 20,1	191,45 8,32 68,4	9,85 0,25 2,1	Cl/S_{MgNa}^{MgNa}
16	Реж. скв. 14	8,2	2,3	7,78	598,0 9,80 27,0	1061,3 22,10 60,9	155,98 4,40 12,1	79,2 3,95 16,2	116,7 9,60 39,3	249,17 10,83 44,4	0,64 0,02 0,1	CS_{MgNa}^{MgNa}
17	Реж. скв. 15	11,0	1,6	7,41	195,3 3,20 13,0	500,8 10,43 42,4	389,1 10,97 44,6	76,2 3,80 15,3	97,89 8,050 32,4	297,96 12,96 52,2	0,82 0,02 0,1	SCl/Mg_{Na}^{MgNa}

гидрокарбонатном составе с $M 0,3$ г/л (скважина нового водозабора) воды стали сульфатными, хлоридно-сульфатными, сульфатно-хлоридными и хлоридными (см. табл. 7.8). Воды содового типа метаморфизировались в воды хлормагнезового и хлоркальциевого типов. Такое изменение весьма существенно, т. к. воды типа IIIa и IIIб формируются в особых гидрогеологических условиях. В воде резко выросло содержание хлор-иона от 15–22 (фоновое) до 2658 г/л, сульфат-иона от 38–64 до 2385–4615 мг/л, pH понизился до 5,41.

Формирование химического состава подземных вод зоны влияния СЗИФ происходит в результате разгрузки технологических растворов из хвостохранилищ и сточных вод из водохранилища. В технологических процессах получения золота в больших объемах применялись различные компоненты (табл. 7.9). За 30 лет эксплуатации с 1965 по 1995 гг. в технологических целях только серной кислоты было использовано >2100 т и >233 т соляной. Объем реагентов, использованных на СЗИФ за последние пять лет её работы, приведён в таблице 7.9.

Таблица 7.9

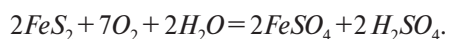
РАСХОД РЕАГЕНТОВ (т) НА СЕМЁНОВСКОЙ ЗИФ

Реагент	Годы				
	1991	1992	1993	1994	1995
Известь	744,1	722,0	445,1	428,0	239,0
Цианид	109,1	107,7	112,5	70,2	82,6
Цинк	35,4	35,2	38,2	36,5	18,161
Серная кислота	48,0	48,5	48,7	41,9	27,7
Соляная кислота	10,9	10,8	9,6	7,5	3,9
Свинцовые соли	1,1	1,2	1,1	0,6	н.д.
Полиакриламид	1,6	1,8	1,7	1,1	5,4

В результате сложных геохимических процессов растворения и выщелачивания (экстракции), сорбции, ионного обмена и др. сформировались воды, аномальные для этих отложений. Процесс формирования химического состава подземных вод вызван, по нашему мнению, двумя основными геохимическими процессами:

— воздействием техногенных кислотных растворов на горные породы (диссоциация кислот);

— гипергенной трансформацией рудных минералов медноколчеданных месторождений в результате окислительного перевода труднорастворимых сульфидов (пирит FeS_2 и пр.) в хорошо растворимые сульфаты:



Образующаяся H_2SO_4 в известных литолого-гидрогеохимических ситуациях нейтрализуется карбонатным веществом, в результате чего формируются воды сложного химического состава с M до 8–12 г/л (см. табл. 7.8):



Такие гипергенные трансформации рудной медноколчеданной массы месторождений имеют гидрогеохимическим следствием увеличение концентраций SO_4^{2-} и многих рудных элементов. Эти окислительные трансформации сопровождаются переходом в подземные воды значительных количеств иона H^+ , что определяет снижение pH вод и соответственно резкое увеличение их окислительно-восстановительного потенциала [Крайнов и др., 2004].

Изменение M и химического состава подземных вод с севера на юг происходит в результате уменьшения влияния на них стоков хвостов и водохранилища. Результаты исследований [Абдрахманов и др., 2000 г., 2013 г.] показывают, что коренные девонские вулканогенные образования перекрыты мощными глинистыми отложениями коры выветривания и делювия, обладающими значительными ёмкостями поглощения — 40–70 ммоль/100 г и более [Абдрахманов, Попов, 2012]. При движении подземных вод с севера на юг эти отложения становятся мощными геохимическими барьерами. В этой барьерной зоне на коротком расстоянии происходит резкая смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов. Эффективность геохимических барьеров (окислительный, восстановительный, сорбционный и др.) определяется геохимическими ситуациями, которые возникают при движении подземных вод [Перельман, 1972]. Сорбционный глинистый барьер наиболее активен в зоне гипергенеза. В результате этих геохимических процессов M подземных вод довольно быстро снижается.

Выполнен ориентировочный расчёт потока загрязнённых подземных вод с территории СЗИФ. В зоне влияния СЗИФ поток двусторонний (см. рис. 7.14, 7.15): он разделён относительно водоупорными ($K_f = 0,05$ м/сут) вулканогенными породами девонского возраста. В связи с этим расчёт выполнен раздельно для западной и восточной частей зоны влияния СЗИФ. Для гидрогеологических расчётов определены размеры потока: средняя ширина с западной стороны — 500 м, с восточной — 600 м, мощность потока — 20 м, средний гидравлический уклон — 0,014. Действительная скорость движения подземных вод с учётом величины активной пористости ($n = 0,41$) определена по формуле:

$$u = \frac{K_f \cdot I}{n},$$

где K_f — коэффициент фильтрации пород (0,39 м/сут);

I — гидравлический уклон (0,014).

Действительная скорость вод составляет 0,013 м/сут. По этим данным произведён расчёт объёма фильтрационных потоков по формуле Дарси [Скабаланович, 1960]:

$$Q = u \times F,$$

где u — действительная скорость движения (0,013 м/сут);

F — площадь поперечного сечения потока: с западной стороны — 10000 м², с восточной — 12000 м².

Объём потока в западной части территории составляет 130 м³/сут, в восточной части — 156 м³/сут.

Общий объём подземного потока загрязнённых вод от СЗИФ на юг составляет порядка 286 м³/сут.

7.2.4. Урбанизированные агломерации

Геохимические особенности воздействия стоков городских агломераций на водно-солевой состав и обменно-адсорбционные свойства глинистых пород приводится на примере г. Уфы.

Геологическая среда территории представляет собой сложную, постоянно изменяющуюся природно-техногенную систему. Здесь происходит интенсивная трансформация химического состава подземных вод в системе «вода — порода — газ — ОВ».

В южной (жилой) части города основными компонентами — показателями загрязнения подземных вод — являются соединения азота. Среди них геохимически наиболее устойчив нитрат-ион, содержание которого колеблется в источниках от 8 (0,8%) до 200 мг/л (18,1%). Иногда в режимных скважинах концентрация его достигает 1100–1530 мг/л (45,7–67,6%), при этом M воды достигает 2,9–3,0 г/л. В 38% источников в зимнее время содержание нитратов превышает требования санитарной нормы. Вода источников, за редким исключением, жёсткая (8,4–19,6 ммоль/л).

Режимные наблюдения за химическим составом и M источников свидетельствуют о том, что на участках, где антропогенное воздействие на подземные воды небольшое, геохимические показатели более стабильны. На участках, где вмешательство человека постоянное, они испытывают значительные колебания по сезонам года (максимальные концентрации в январе — феврале и июне — июле).

В промышленной части города, где нефтеперерабатывающие, нефтехимические, химические, городские коммунальные (городская свалка) и другие предприятия образуют гигантский источник загрязнения природной среды, в подземных водах обнаруживаются аномально высокие концентрации многих органических и неорганических химических соединений. Исследования показывают, что наиболее интенсивному воздействию

геологическая среда подвергнута с поверхности до глубины 15–20 м. Диоксины и тяжёлые металлы в почвогрунтах на территории промышленных предприятий концентрируются в приповерхностной зоне (до 5–7 м). В интервале глубин от 5–7 м до 20 м содержание их значительно уменьшается. Жидкие органические загрязнители и водорастворимые соли проникают практически на всю мощность (50–70 м) зоны активной циркуляции (рис. 7.16).

Рис. 7.16. Гидрогеологический разрез территории ОАО «Уфанефтехим»

Результатом являются источники, разгружающиеся из аллювиальных четвертичных галечников и гипсов кунгурского яруса в основании обрывистого склона долины р. Белой у нефтеналивных причалов 1 и 2 Уфимского нефтеперерабатывающего завода и других участках. Они представляют собой пластовые (до 40 м) выходы с суммарным дебитом всего 0,5–1,5 л/с и превышением над урезом воды р. Белой 0,5–0,7 м. Вода источников содержит H_2S (от 0,1 до 2 мг/л). Породы насыщены нефтью, местами они покрыты сухим битумом (площадью 5×40 м). Здесь в результате взаимодействия сульфатнасыщенных подземных вод и органических

веществ происходит процесс сульфатредукции, протекающий с участием десульферирующих бактерий по схеме:



Как отмечают С.Р. Крайнов и др. [2004], процесс сульфатредукции в нейтральной среде может начинаться и при положительных значениях Eh . Вода источников имеет pH 7,4–7,78, Eh –10...+150 мВ, M 0,9–2,3 г/л, состав HCO_3^- - Mg - Ca и HCO_3^- - SO_4 - Mg - Ca .

На территории ОАО «Химпром», сложенной глинистыми плиоценовыми породами (см. рис. 7.16), на глубине до 20 м установлено присутствие, как в подземных водах, так и в породах, фенолов, пестицидов (2,4-Д, 2,6-Д, 2,4-6Т и др.). Содержание фенолов (мг/л) в воде 0,4–2575 (в породах 0,26–500), 2,4-Д — 0,21–425 (в породах 0,03–584), 2,6-Д — 0,04–100 (в породах 0,001–320), 2,4-6Т — 0,004–230 (в породах 0,005–200). В скважине глубиной 75 м, пробуренной на территории ОАО «Уфаоргсинтез» и вскрывшей породы четвертичного, неогенового, уфимского и кунгурского возраста, отмечено повсеместное присутствие фенолов. Причём с глубиной содержание их увеличивается и в интервале 59–75 м достигает 9 мг/л.

Исследования на Уфимской городской свалке [Абдрахманов, 1997, 1998, 2005] показали, что здесь присутствуют тяжёлые металлы, нефтепродукты, фенолы, диоксины. Содержание тяжёлых металлов в воде колеблется (мг/л): Cu 0,002–27,9, Pb 0,05–9,4, Cd 0,0003–1,29, Zn 13,0–63,6, Fe 420,8–2540, Mn 7,2–31,6, Cr 0,8–15,3.

Суммарное содержание диоксинов в грунтовых водах от 1,01 до 18,57 нг/л (51–929 ПДК), в том числе 2,3,7,8-ТХДД (полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов) — от 0,25 до 1,45 нг/л¹. Кроме того, суммарное содержание полихлорированных дибензофуранов (ТХДФ) — от 1,05 до 6,72 нг/л, в том числе токсичных 2,3,7,8-ТХДФ от 0,25 до 0,9 нг/л (табл. 7.10, рис. 7.17).

Высокие концентрации диоксинов, фенолов, тяжёлых металлов отмечаются и в породах, заключающих подземные воды. На территории свалки суммарное содержание ТХДФ на глубине 2 м достигает 12330 нг/кг, а наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД 2530–7540 нг/кг. На глубине 4 м концентрация 2,3,7,8-ТХДД составляет 500 нг/кг, а суммарное содержание ТХДД — 1510 нг/кг.

Концентрация меди (мг/кг) в породах изменяется с глубиной от 9191–500 (глубина 2–3 м) до 46,0 (5 м) и до 28 (16 м), свинца, соответственно, — 296–18,5, кадмия — 27,78–0,6, ртути — 2,8–0,04. Грунтовые воды часто приобретают Cl - SO_4 - HCO_3 , HCO_3 - Cl , Cl , NH_4 - Na , Na - Ca , Mg - Ca

1 Максимально допустимое содержание диоксинов в питьевой воде ($ПГ = 10^{-12}$ мг/л, а $НГ = 10^{-9}$ мг/л), принятое в России в 1991 г. — 20 пг/л (до 1991 г. — 0,26), а в США — 0,013 пг/л [Фёдоров, 1993].

состав. Тип воды II (сульфатнонатриевый) переходит в тип I (содовый) и ППб (хлоркальциевый), одновременно возрастает *М* подземных вод от 0,4 до 13,6 г/л (см. табл. 7.6, №№ 3, 3а).

Таблица 7.10

СОДЕРЖАНИЕ ДИОКСИНОВ И ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

Территория АО «Химпром»	Диоксины, нг/л	ТХДД	суммарн.	0,3–7,5	
			2,3,7,8	0,3–2,06	
		ТХДФ	суммарн.	0,25–0,3	
			2,3,7,8	0,09–0,3	
Территория городской свалки		Тяжелые металлы, мг/л	ТХДД	суммарн.	1,0–18,57
				2,3,7,8	0,25–1,45
			ТХДФ	суммарн.	1,05–6,72
				2,3,7,8	0,25–0,9
			<i>Cu</i>	0,02–27,9	
			<i>Pb</i>	0,04–9,4	
		<i>Cd</i>	0,003–1,29		
		<i>Zn</i>	13,0–63,6		
		<i>Mn</i>	7,2–31,6		
		<i>Cr</i>	0,8–15,6		
	<i>Fe</i>	421–2540			

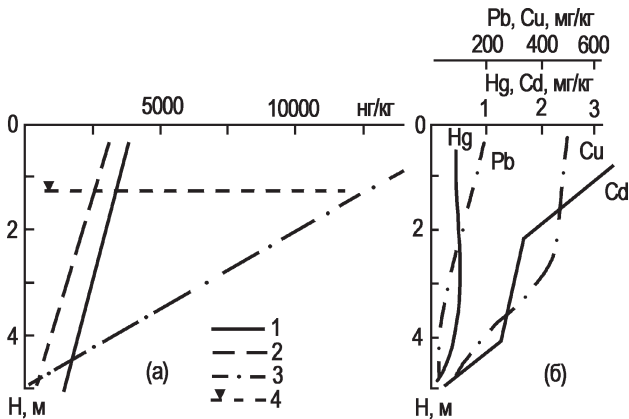


Рис. 7.17. Изменение концентраций диоксинов (а) и ТМ (б) в породах на территории городской свалки
 1 — суммарное содержание ТХДД; 2 — содержание 2,3,7,8-ТХДД; 3 — суммарное содержание ТХДФ; 4 — уровень грунтовых вод

В нижележащих водоносных горизонтах отмечены также высокие концентрации нитратов и нефтепродуктов, например, до 200–300 мг/л нитратов и до 85 мг/л нефтепродуктов в уфимском водоносном комплексе.

Даже воды кунгурских отложений (см. рис. 7.16), залегающие на глубине >30–50 м, включая прилегающие к свалке территории заводов, содержат в очень высоких концентрациях нефтепродукты (до 26–104 мг/л), фенолы (до 0,035–9 мг/л), металлы (мг/л): *Fe* — 18,8–44,4, *Mn* — 0,67–1,4, *Al* — 0,22–0,93.

На миграционные возможности этих ингредиентов в подземных водах большое влияние оказывают их концентрация и растворимость в воде, сорбируемость, минеральный, микроагрегатный состав, адсорбционные свойства пород и др. Опытными работами установлено, что сорбция фенолов глинистыми породами наиболее интенсивно протекает в течение первых пяти часов контакта грунта с загрязнённым раствором, достигая 40% сорбируемости пород. Затем интенсивность резко падает и за сутки достигает 50%. В дальнейшем процесс сорбции протекает равномерно и за 4–5 суток происходит «сработка» потенциальной поглотительной способности. На пятые сутки 80% фенолов инфильтруется через грунт, не подвергаясь сорбции.

Фенолы (C_6H_5OH — одноатомный, $C_6H_4(OH)_2$ — двухатомный, $C_6H_3(OH)_3$ — трёхатомный), имея удельную массу 1,071–1,453 г/см³, при длительном поступлении путём свободной конвекции способны глубоко проникать в горные породы, что подтверждается натурными наблюдениями (присутствием их в подземных водах на глубине до 75 м). Они растворимы и в воде, и в органических растворителях.

Пестициды, которые относятся к хлорированным углеводородам, слаборастворимы в воде. При поступлении в почвы и породы они удерживаются сорбционными силами. Концентрация пестицидов в почвогрунтах находится в прямой зависимости от минерального состава пород, присутствия других органических веществ, *pH* среды, *T* и пр. Интенсивность сорбции пестицидов зависит от суммарной удельной поверхности сорбентов, которая падает от глин к супесям. Она максимальна для монтмориллонитовых глин, имеющих удельную поверхность до 500–800 м²/г. Отмечается зависимость комплексообразования пестицидов и от состава обменных катионов глинистых минералов. Интенсивность падает в ряду $Fe^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$.

Неогеново-четвертичные глинистые породы, развитые в промышленной зоне, обладают в целом высокими сорбционными свойствами. Ёмкость ПК их составляет 43,2–46,1 ммоль/100 г (рис. 7.18). В нём доминируют двухвалентные катионы (до 97,5–98,6%): кальций 83,2–87,8% и магний — 10,3–14,1%.

Воздействие стоков химических и других предприятий, как уже отмечалось, особенно интенсивно проявляется до глубины 10–20 м. В стоках

этих предприятий обычно присутствуют, наряду с поглощаемыми, и непоглощаемые вещества, а также лиганды (адденды), которые с катионами раствора образуют комплексные соединения, сильно снижающие адсорбцию катионов и ёмкость ПК до 24,9–11,65 ммоль/100 г. При этом содержание кальция в ПК падает до 43,3%, соответственно резко возрастает концентрация натрия (до 47,1%). Калий в ПК пород присутствует в небольших количествах — 0,9–2,3%.

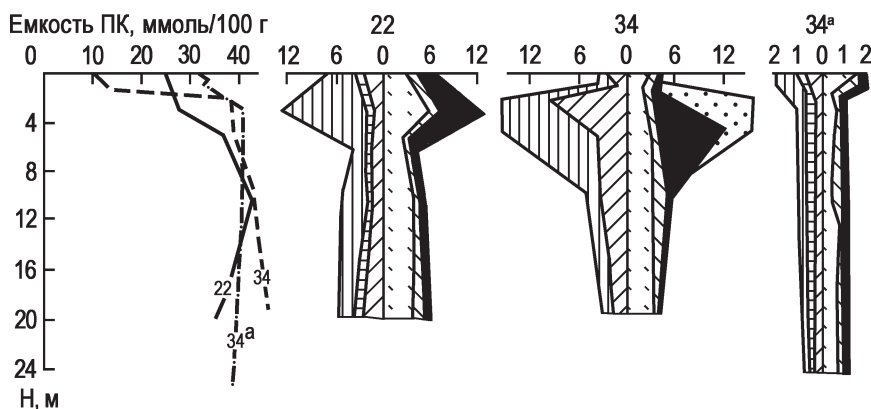


Рис. 7.18. Изменение ёмкости ПК и состава поровых растворов глинистых пород на территории ОАО «Уфанефтехим» (рис. 7.16, скв. 22, 34) и за его пределами (скв. 34а)

Условные обозначения см. на рис. 7.1.

На территории свалки и нефтехимических предприятий происходят резкие изменения и в составе водорастворимых солей глинистых отложений. Если за пределами этих предприятий водные вытяжки из пород имеют M всего 76,6–105,6 мг/100 г, то на их территории концентрация растворов достигает 936–1222 мг/100 г. Среди анионов преобладают хлоридный (23,5–41,1%) и нитратный (22,9–59,5%). Доля гидрокарбонат-иона падает до 12,9%. Среди катионов доминирует ион натрия (39,1–74,4%). При этом содержание кальция снижается до 23,1–12,4% против 80,2–56,7%. Концентрация магния невысокая (3,1–10,4%, иногда до 19,3%), а калия — в пределах 0,7–10,1%. С глубины 8–10 м M водных вытяжек снижается до 200–307 ммоль/100 г. Здесь же максимальна ёмкость ПК (46,4–53,9 ммоль/100 г).

Тяжёлые металлы активно сорбируются на поверхности глинистых частиц, входят в состав кристаллических решёток и дают собственные минералы в результате изоморфного замещения. На характер распределения по глубине тяжёлых металлов влияют ёмкость ПК, наличие геохимического

барьера, состав пород, содержание органических веществ и пр. Накопившиеся в почвогрунтах тяжёлые металлы медленно удаляются при выщелачивании. Период полуудаления составляет для Zn — 70–150, Cd — 13–110, Cu — 310–1500, Pb — 740–5900 лет [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]. Процесс самоочищения пород практически приближается к бесконечности.

Геохимическая судьба диоксинов в геологической среде слабо изучена. Известно [Диоксины, 1990], что это весьма стойкие соединения. Они слабо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях, образуются как побочные продукты при некоторых химических процессах. В геологической среде г. Уфы появление диоксинов главным образом связано с крупнейшим не только в России, но и в мире производством хлорсодержащих гербицидов 2,4,5-Т и 2,4-Д в ОАО «Уфанефтехим». Диоксины сильно абсорбируются почвогрунтами, где они благодаря химической стабильности к биоразложению могут сохраняться в течение многих лет. Период полураспада в почве наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД составляет 10–20 лет, причём он считается сильно заниженным [Фёдоров, 1993].

Миграционные возможности диоксинов в подземной гидросфере окончательно не выяснены. В ряде работ [Диоксины, 1990; Фёдоров, 1993] предполагалась возможность проникновения их в почвенный слой на незначительную глубину. В целом считалось, что диоксины накапливаются только в гумусовом горизонте (до глубины 20–30 см). Данные по г. Уфе, полученные в ходе исследований по программе «Диоксины» (1995 г.), позволяют считать, что диоксины вместе с другими органическими соединениями проникают в подземные воды на значительно большую глубину. По неполным пока данным, на территории ОАО «Уфанефтехим» в высоких концентрациях они обнаруживаются на глубинах до 10–15 м, а на территории городской свалки до 20 м [Абдрахманов, 1997, 1998].

Параметры миграции диоксинов и тяжёлых металлов в подземной гидросфере, по-видимому, близки. Это подтверждается сравнением глубины проникновения диоксинов и тяжёлых металлов в глинистые породы на территории городской свалки. Как видно из рисунка 7.17, характер миграции и глубина проникновения этих веществ совпадают. Миграция происходит в водонасыщенной среде (pH 6,73–6,83).

7.2.5. Агропромышленные комплексы

Оросительная мелиорация также вызывает значительные изменения геологической среды. При этом происходит подъём уровня грунтовых вод, накопление солей в зоне аэрации и в целом изменение водно-солевого режима пород. Наиболее существенные изменения наблюдаются при утилизации стоков животноводческих комплексов.

Утилизация стоков крупных животноводческих комплексов в настоящее время — весьма актуальная проблема. Количество стоков одного только свиноводческого комплекса на 54 тыс. голов достигает 0,5 млн. м³/год, что равно объёму бытовых сточных вод почти полумиллионного города (г.г. Стерлитамак и Салават вместе взятые). Опыт эксплуатации подобных объектов в нашей стране и за рубежом показал, что одним из направлений утилизации сточных вод является использование их на специализированных оросительных системах.

Как правило, эти растворы служат комплексным удобрением с высоким содержанием азота, фосфора, калия и других элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности растений. В жидком навозе свиней среднее содержание питательных веществ составляет (%): *N* 7,70, *P* 0,65, *K* 0,27, *Ca* 0,26, *Mg* 0,06. Из микрокомпонентов присутствуют (мг/кг при 10% содержании сухого вещества): *B* 3,6, *Mn* 27,3, *Mo* 0,18, *Cu* 1,9, *Zn* 36,8. Вместе с тем обогащённые ОВ минерализованные стоки животноводческих комплексов при высоких поливных и оросительных нормах и сложных гидрогеолого-мелиоративных условиях могут вызвать засоление и бактериальное загрязнение почвогрунтов и подземных вод [Абдрахманов, 1991_{1,2}, 1993, 2005].

Исследованный массив орошения, где осуществляется утилизация стоков Рошинского свиного комплекса на 54 тыс. голов, расположен в долине р. Белой, сложенной глинистыми породами четвертичного и неогенового возраста (рис. 7.19). Почвенный покров мощностью 0,4–0,6 м представлен тяжёлосуглинистыми среднегумусными выщелоченными чернозёмами, характеризующимися величиной *pH* 5,7–6,7. Плотность их до орошения составляла 2,69–2,74, объёмная масса — 1,0–1,08 г/см³, пористость — 60–61,5%. *M* почвенных растворов на глубине до 5 м изменялась в пределах 0,071–0,096% (319–450 мг/100 г), в солевом составе преобладал *Ca(HCO₃)₂*.

Ёмкость ПК почв и подстилающих глинистых грунтов достигла 40–50 ммоль/100 г. Довольно высокая ёмкость поглощения их обусловлена как структурными и минералогическими особенностями глинистой фракции, представленной преимущественно алюмосиликатами группы монтмориллонита и иллита, так и физико-химическими условиями верхней части зоны гипергенеза, где происходит постоянная генерация обменных катионов за счёт разрушения минералов и образования новых коллоидов. Среди адсорбированных катионов преобладал кальций (до 98%). Высокая величина отношения *rCa/(rNa+rK)* (42–52) свидетельствует о «континентальном» облике поглощённых оснований.

Утилизируемые сточные воды имеют *M* 5,6 г/л (табл. 7.6, № 4) при сложном химическом составе (*HCO₃-Cl-Na-NH₄*), определяемом составом жидкого навоза, воды, используемой для гидросмыва и дезинфицирующих средств (гидроокись натрия, крезол, хлорамин, формалин, гипохлорит

кальция). По отношению между ионами они относятся к содовому типу — $rHCO_3/(rCa+rMg)$ до 10. Стоки разбавляются в 4–5 раз водой р. Белой и на массив орошения поступают с M 1,5–1,8 г/л. Объём разбавленных сточных вод достигает 2,6 млн. м³. Это количество воды утилизируется на трёх участках, расположенных недалеко друг от друга с общей площадью 450–500 га. Таким образом, за поливной период на один га в среднем поступает до 6000 м³ воды.

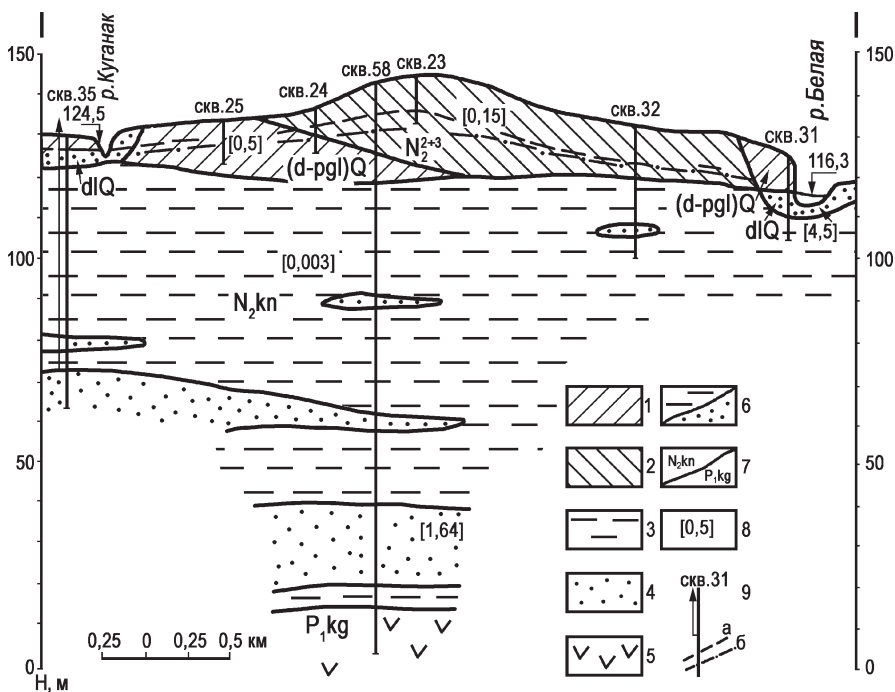


Рис. 7.19. Гидрогеологический разрез орошаемого массива

1 — глина, 2 — суглинок, 3 — глина плотная, 4 — песок, галечник, 5 — гипс, 6 — литологическая граница, 7 — стратиграфическая граница, 8 — K_f , м/сут, 9 — скважина и её номер: а и б — уровни грунтовых вод

Интенсивное применение разбавленных сточных вод в течение десятков лет вызвало значительные геохимические изменения орошаемых земель. С оросительной водой в почву поступают аммоний (200–220 мг/л), хлор (550 мг/л), натрий и калий (110 и 45 мг/л), фосфор (71 мг/л) и другие компоненты. В почвогрунтах из соединений азота преобладающей является его аммонийная форма.

В последующем потеря ионов аммония, натрия и калия почвой происходит в результате или переноса в грунтовые воды при близком (до 2–3 м)

их залегании, или вхождения в ПК грунтов. При поступлении большого количества натрия, калия и аммония с оросительной водой в почвогрунтах происходит замена поглощённого кальция на натрий, калий и аммоний. Натрий, переходя в ПК, диспергирует грунт и резко снижает его водопроницаемость (до 1–2 порядков).

Анализ химического состава почвогрунтов, по данным водных вытяжек, свидетельствует о существенных его изменениях. Полив стоками вызывает увеличение M почвенных растворов от 0,07–0,096 на неорошаемых землях до 0,34–0,45% (от 2,5–3,2 до 5,0–12,5 ммоль/100 г) на орошаемых, т. е. появляются слабозасолённые почвы (>0,25%). Количество иона HCO_3^- часто >1,4 ммоль/100 г (1,5–3,3 ммоль/100 г), что является признаком солонцеватости. Происходит накопление в почвах катионов, появляется сульфат-ион, в отдельных случаях повышается содержание хлора. Уменьшается ёмкость ПК от 49,8 на неорошаемых участках (рис. 7.20, разрезы 10, 11) до 13,3 ммоль/100 г на орошаемых (разрезы 23–25).

Заметную перестройку претерпевает отношение между двух- и одновалентными катионами в почвенном растворе. Отношение $rCa/(rNa+rK)$ снижается от 52,0–45,4 до 14,0–9,0 ммоль/100 г, а в породах отдельных участков — до 3,27 ммоль/100 г. Известно, что ион натрия сорбируется породой, если в ПК отношение натрия к кальцию ≥ 4 , а при меньших соотношениях этот процесс затруднён. Это отчётливо отражается на химическом составе грунтовых вод появлением вод содового типа.

Под влиянием орошения сточными водами химический состав и минерализация грунтовых вод претерпевают существенные изменения по сравнению с водами первоначального состава. В них повышается содержание сульфата (от 20–40 до 150–350 мг/л), хлора (от 10–20 до 100–200 мг/л), натрия (от 10–30 до 70–100 мг/л) и других ионов. M возрастает до 1,4–2,7 г/л. Воды типа II метаморфизуются в воды типов IIIa (хлормagneиный) и I (содовый). Повышение в грунтовых водах $NaHCO_3$ способствует формированию щелочной реакции среды (pH 7,5–8,4).

С учётом ионной силы почвенных растворов, активности ионов, их концентрации в ПК и гидратированном состоянии построены изотермы ионообменной адсорбции $Na \leftrightarrow Ca$; $Na \leftrightarrow Mg$ и определены соответствующие константы (K) для условий орошаемого массива (рис. 7.21).

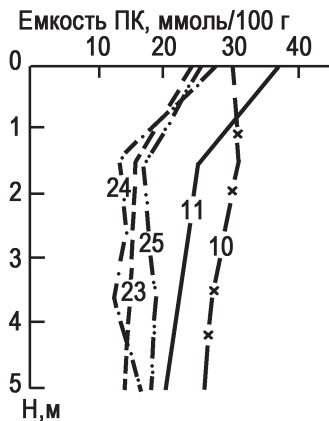


Рис. 7.20. Изменение ёмкости ПК пород на орошаемых (кривые 23–25) и неорошаемых (кривые 10, 11) участках

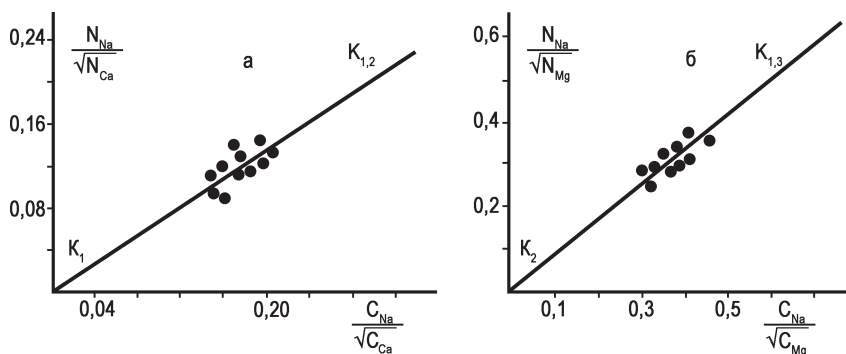


Рис. 7.21. Изотермы ионообменной сорбции в начальной стадии распределения ионов на орошаемом массиве: а — $K_{1,2}=0,75$; $K_1=0$; б — $K_{1,3}=0,8$; $K_2=0$

Эти данные позволили дать прогноз гидрогеохимического состояния орошаемого массива. При существующем режиме орошения и неизменном качестве оросительной воды, критическая водно-солевая обстановка ожидается через 4–5 лет от расчётного года, или 10–11 лет от начала эксплуатации оросительной системы.

ВЕРТИКАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

Все базовые внутренние и наружные оболочки нашей планеты имеют зональное строение, сильно отличаясь друг от друга физико-химическими и пространственно-временными параметрами. В формировании этой важнейшей закономерности главная роль принадлежит гравитационному фактору, контролирующему распределение флюидов в поле силы тяжести Земли в соответствии с концентрацией слагающего их вещества и, как следствие, плотностью самого флюида. Гравитационные силы в природе считаются самыми универсальными — они вездесущие, всепроникающие и дальнедействующие. Результатом их является геохимическая зональность, особенно отчётливо проявляющаяся в гидростратисфере, со свойственной ей вертикальной дифференциацией подземных вод по величине минерализации, плотности и химическому составу.

Вместе с тем геохимическая зональность подземных вод как составная часть входит в более универсальное глобальное природное явление — гидрогеологическую зональность, которая принадлежит к категории фундаментальных свойств литосферы и представляет собой основной закон существования подземных вод в недрах Земли. На современном уровне знаний под гидрогеологической зональностью понимается закономерность в пространственно-временной организации подземной гидросферы, определённая направленность изменения гидрогеодинамических, гидрогеохимических, гидрогеотермических и гидрогеохронологических параметров.

Вертикальная (глубинная) гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в изменении с глубиной M , общего ионно-солевого, микрокомпонентного, газового, микробиологического состава и возраста подземных вод, формируется под влиянием целого ряда взаимосвязанных и взаимообусловленных факторов и процессов, действующих в реальных обстановках гидрогеологических структур материковых платформенных и горно-склад-

чатых областей. К числу основных процессов формирования химического состава подземных вод, наряду с растворением и экстракцией, кристаллизацией солей, смешением вод и др., относятся и ионообменные взаимодействия в системе «вода — порода — газ», сочетающие поглощение и воспроизводство растворённого вещества и ведущие к изменению литолого-гидрогеохимического состояния системы в целом.

Интенсивность, направленность и литолого-гидрогеохимические последствия процессов ионного обмена между твёрдой и жидкой фазами подземной гидросферы контролируются изменяющимися с глубиной гидрогеодинамическими и физико-химическими условиями. Поэтому и сами процессы, и образующиеся в результате их различные геохимические типы подземных вод носят зональный характер.

Механизм и кинетика межфазовых взаимодействий определяют скорость протекания ионообменных явлений в земной коре. **Обменно-адсорбционные процессы**, свойственные неглубокозалегающим терригенным осадочным толщам, исключительно скоротечны. Время, необходимое для их завершения (минуты — часы), несоизмеримо мало по сравнению с периодом полного водообмена в породах и, тем более, с возрастом водовмещающих пород. Поэтому использование фактора геологического времени для объяснения обменно-адсорбционного происхождения подземных вод и, в частности, глубинных рассолов, совершенно неоправданно.

Для реализации **обменно-адсорбционных гидролитических процессов** в кристаллических образованиях орогенных структур, протекающих по внутридиффузионному механизму, требуется значительно большее время, которое в зависимости от глубины составляет $n \times (10 - 10^3)$ лет). В природных гидрогеологических структурах оно часто намного превосходит продолжительность контакта между водой и породой, поэтому процессы выщелачивания силикатов в зоне гипергенеза обычно носят незавершённый характер. Ещё более длительны по времени обменно-адсорбционные процессы (гидролиз, доломитизация и др.), протекающие между рассолами и осадочными породами в зонах ката- и метагенеза седиментационных бассейнов. Они реализуются в масштабах геологического времени ($n \times 10^6$ лет и более).¹

Геохимическая роль **обменно-адсорбционных процессов** наиболее значима в верхних горизонтах зоны гипергенеза, залегающих на глубине до 300—500 м и сложенных терригенными глинистыми породами с высокими ионообменными свойствами (ёмкость ПК до 80—100 ммоль/100 г и более). В них в подвижной гидрогеодинамической среде процессы катионного обмена протекают с высокой скоростью, имеют направленный характер, в результате чего оказывают сильное метаморфизирующее воздействие на

¹ На этом основан кинетико-геохимический метод определения абсолютного возраста рассолов.

состав относительно маломинерализованных (пресных и солёных) подземных вод.

Как показали эмпирические данные, при средней ёмкости ПК песчаников 20–30 ммоль/100 г и их пористости 10–30% в 1 л раствора потенциально может перейти 800–2500 ммоль адсорбированных катионов. В зависимости от геохимической специализации ПК это составит 18–57 г/л в расчёте на натрий или 16–50 г/л — на кальций, что много выше их фактической концентрации в гидратированном состоянии. Примерно такой же результат будет достигнут при ионном обмене в глинах с ёмкостью ПК 50–60 ммоль/100 г и пористостью 50–70%. Всё это обуславливает весьма значимый гидрогеохимический эффект обменной адсорбции в верхней части зоны гипергенеза, где за счёт них формируются кислородно-азотные HCO_3 - Na и SO_4 - Na воды, а также углекислые содовые воды различного ионно-солевого состава.

Однако высокие обменно-адсорбционные возможности терригенных глинистых пород в существующей литолого-гидрогеохимической обстановке зоны гипергенеза реализуются далеко не полностью. В результате концентрация натрия в HCO_3 - Na водах (M до 1,0–1,5 г/л) с газами воздушного происхождения, образующихся за счёт процессов катионного обмена, не превышает 0,3–0,4 г/л (10–20 ммоль/л), а в SO_4 - Na (M до 15–20 г/л) — 5,0–5,5 г/л (200–250 ммоль/л). Поэтому резервы адсорбированного глинистыми осадками натрия могут в течение весьма длительного времени обеспечивать поступление этого элемента в раствор и вызывать образование содовых и глауберовых вод. При этом сами глинистые породы, обладающие очень низкими фильтрационными свойствами и залегающие в обстановке затруднённого водообмена, надолго сохраняют «морской» (натриевый) облик поглощённых оснований.

Главная причина низкой M кислородно-азотных HCO_3 - Na вод заключается в столь же низкой M подвергающихся метаморфизации HCO_3 - Ca вод (<1 г/л), что, в свою очередь, связано с невысокими концентрациями в подземных водах атмосферно-биохимического CO_2 (20–30 мг/л), регламентирующего растворимость карбонатов и поступление в раствор щёлочноземельных элементов. Вновь образующаяся в результате катионного обмена HCO_3 - Na вода не способна дополнительно переводить в раствор $CaCO_3$, что приводит к замедлению и прекращению обменно-адсорбционных процессов.

HCO_3 - Na воды с более высокой M (до 6–7 г/л и более) могут образоваться ионообменным путём при соблюдении следующих главных условий: 1) наличии карбонатизированных глинистых терригенных пород с ПК натриевого типа достаточной ёмкости; 2) существовании источника высоких концентраций CO_2 в подземных водах (до 1–2 г/л и более); 3) отсутствии больших количеств сульфатов и хлоридов в твёрдой фазе. Подобное сочетание свойственно осадочным бассейнам, находящимся в зонах альпий-

ского орогенеза, благоприятным для генерации CO_2 термометаморфическим (и/или вулканическим) путём и миграции его в породы морского происхождения.

Этот вывод находит своё гидрогеохимическое подтверждение не только в Волго-Уральском регионе, но и в целом ряде других седиментационных бассейнов, в частности, Ангаро-Ленском и Предкарпатском, где участие катионного обмена в формировании содовых вод доказано экспериментально и сомнений не вызывает. Так, в пресных HCO_3 - Na водах песчано-глинистых юрских осадков Иркутского амфитеатра с низкими концентрациями CO_2 (10–30 мг/л) количество $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 , как и в водах верхнепермских отложений Волго-Уральской антеклизы, <0,5–1,0 г/л. Более высокие содержания соды (до 1,5–2,0 г/л) наблюдаются в слабоуглекислых (CO_2 до 100–200 мг/л) SO_4 - HCO_3 - Na и Cl - HCO_3 - Na водах (M до 6, иногда 10 г/л) неогеновых терригенных пород Предкарпатского прогиба. Специфический анионный состав вод связан с наличием в указанных осадках изоморфных примесей и рассеянных включений гипса и галита, которые при избирательном выщелачивании создают соответствующий гидрогеохимический фон и придают сульфатный и хлоридный облик содовым водам этого бассейна. В существенно углекислой среде (CO_2 до 2–3 г/л) в терригенных отложениях, содержащих $CaCO_3$ в твёрдой фазе и обменный натрий в ПК, образуются содовые воды, в солевом составе которых суммарная концентрация $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 достигает 5–6 г/л (Кавказ и Предкавказье).

Экспериментальными исследованиями, выполненными на пробах пород, заключающих содовые воды, и физико-химическим моделированием системы «вода – порода – CO_2 » доказано, что необходимым и достаточным условием для образования высокоминерализованных (M до 8–15 г/л) углекислых содовых вод Боржомского и Ессентукского типов являются карбонатность терригенных пород, наличие в их ПК высоких концентраций адсорбированного натрия, а в водах — CO_2 . Сода в модельных и природных растворах образуется за счёт двух одинаково важных взаимообусловленных и быстротекущих процессов — углекислотного выщелачивания $CaCO_3$ и катионного обмена между растворённым кальцием и адсорбированным натрием. Предел концентрирования $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 в углекислых водах определяется не только относительным содержанием обменного натрия — отношением $rNa/(rCa+rMg)$, но и абсолютным количеством натрия в ПК породы. При отсутствии в породе обменных ионов натрия отсутствует и сода в растворе; в этом случае образуются углекислые HCO_3 - Ca (Mg - Ca) воды с M 3–4 г/л Нарзанного типа.

Хлоридная составляющая соляно-щелочных вод Ессентукского типа (месторождения Зваре, Дзау, Ваяс-Цкаро и др.) формируется при участии седиментогенных (талассогенных) растворов, пропитывающих как сами водовмещающие породы, так и другие гидрогеодинамически связанные

с ними комплексы, откуда осуществляется поступление слабоминерализованных ($M < 3-5$ г/л) $Cl-Na$ вод.

Катионный обмен выступает в роли движущей силы преобразования вещественного состава как углекислых вод, так и вмещающих пород. Кроме метаморфизации исходных HCO_3-Ca ($Mg-Ca$) вод, десорбция натрия из ПК (и растворение CO_2) обуславливают накопление в воде HCO_3 -ионов, в 10–15 раз и более превышающее величину, соответствующую растворимости $CaCO_3$. Вместе с тем катионный обмен между натрием содовой воды и адсорбированным кальцием (магнием) вызывает уменьшение концентрации HCO_3^- в результате выпадения в осадок $CaCO_3$. В этом заключается главная причина снижения эксплуатационных параметров и опреснения минеральной воды Боржомского месторождения, что необходимо учитывать при его разработке.

Из анализа кинетики обменно-адсорбционных взаимодействий в CO_2 -среде следует, что при количественной характеристике процесса селективной экстракции $CaCO_3$ из пород морского генезиса надо учитывать не растворимость кальцита или концентрацию в растворе щёлочноземельных компонентов, а количество карбонатных ионов ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$), независимо от того, являются ли их противоионами кальций – магний или натрий. Это вызвано тем, что при наличии в ПК карбонатизированной породы адсорбированного натрия создаются благоприятные условия для накопления в растворе Na_2CO_3 , и поэтому ионы кальция (отчасти магния), находящиеся как бы в постоянно мобильном состоянии (растворение – адсорбция – десорбция), в полной мере не могут служить мерилем растворения $CaCO_3$. В данном случае лишь концентрации HCO_3^- и/или CO_3^{2-} (в зависимости от характера карбонатного равновесия), не участвующих в ионном обмене, отражают количественную сторону растворения $CaCO_3$.

Таким образом, решающие эксперименты (от лат. *experimentum crucis*), выполненные с целью выяснения процессов образования кислородно-азотных и углекислых HCO_3-Na вод осадочных бассейнов Волго-Уральской области и Кавказа, позволили из двух конкурирующих концепций (гидролитической и обменно-адсорбционной) обосновать, как единственно верную, одну — обменно-адсорбционную.

Своеобразные кинетику и гидрогеохимические последствия имеют процессы селективного выщелачивания и обменной адсорбции в сульфатизированных терригенных породах, богатых адсорбированным натрием. Экспериментальным путём с использованием проб горных пород, отобранных из скважин, пробуренных в Волго-Уральском бассейне и на Кавказе, доказано, что и в этих условиях они подчиняются закону действующих масс. Однако вопреки утвердившимся представлениям в этой области оказалось, что указанные процессы в системе « SO_4-Na вода – $CaSO_4 \times 2H_2O - Na$ ПК», как и в случае формирования углекислых содовых вод, не одноактны, а имеют многоступенчатый поступательный характер, обеспечивающий

накопление в растворе значительных количеств Na_2SO_4 . Именно благодаря двум взаимосвязанным и взаимообусловленным процессам, стимулирующим друг друга — катионному обмену, ведущему к появлению в растворе Na_2SO_4 , и селективной экстракции образующейся в SO_4 - Na воде новой порции $CaSO_4 \times 2H_2O$ — и происходит формирование глауберовых вод с M до 15–20 г/л.

Но и в данной геохимической ситуации, несмотря на большие резервы в породах гипса, являющегося источником в водах сульфатного и кальциевого ионов, а также натрия в ПК терригенной части породы, накопление в растворе Na_2SO_4 происходит только до определённого предела. Им является концентрация Na_2SO_4 , равная 10–12 г/л, что с учётом наличия в воде других компонентов и соответствует максимальной M SO_4 - Na вод.

Фактором, ограничивающим аккумуляцию Na_2SO_4 в модельных и природных растворах, судя по данным экспериментов, является снижение растворимости гипса во всё более концентрированной SO_4 - Na водной среде, вызывающее постепенное затухание обменно-адсорбционных процессов, вплоть до полного их прекращения. В конечном итоге накопление в растворе Na_2SO_4 контролируется обменно-адсорбционным равновесием между гидратированными и поглощёнными породой щелочными и щёлочноземельными элементами.

Всё сказанное относится и к седиментационным бассейнам Кавказа, где обменно-адсорбционная природа SO_4 - Na вод доказана экспериментально, а также к другим регионам с учётом их геолого-гидрогеологической специфики. Что касается редко встречающихся в природе рассольных Na_2SO_4 вод, то их происхождение следует связывать не с обменно-адсорбционными, а с иными процессами, в частности, с прямым выщелачиванием Na_2SO_4 -минералов. В любом случае формированию концепции о происхождении SO_4 - Na вод должны предшествовать специальные литолого-гидрогеохимические исследования ионно-солевого комплекса пород, включая адсорбированные глинистыми минералами ионы.

Данные региональной гидрогеохимии свидетельствуют, что HCO_3 - Na и SO_4 - Na воды и соответствующие гидрогеохимические зоны наблюдаются только в тех седиментационных бассейнах, где развиты HCO_3 - Ca (Mg - Ca) и SO_4 - Ca (Mg - Ca) воды, ассоциирующиеся с достаточно ёмким ПК натриевого типа. Сульфатные щёлочноземельные воды в них генетически связаны с гипсоносными формациями различного (преимущественно палеозойского) возраста. Поэтому зона SO_4 - Na вод полностью выпадает из гидрогеохимического разреза в случае отсутствия натрия в ПК терригенных пород и $CaSO_4$ в них. Последнее обстоятельство и является основной причиной редкой встречаемости или отсутствия Na_2SO_4 растворов в Предкарпатье, Западной Сибири, Предкавказье и других регионах, где распространены HCO_3 - Na воды, образующиеся под влиянием обменно-адсорбционных процессов.

Следует также иметь в виду, что катионный обмен является преимущественно поверхностным явлением и поэтому наиболее полно реализуется в пористой терригенной глинистой среде, являющейся основным носителем обменно-адсорбционных свойств в подземной гидросфере и обеспечивающей большую площадь геохимического контакта породы с водой. В случае же трещинных коллекторов, в связи с ограниченной поверхностью раздела твёрдой и жидкой фаз ионный обмен, как правило, не оказывает существенного влияния на состав подземных вод. Известен, правда, гидро-геохимический феномен, касающийся получения опытным путём в результате обменной адсорбции HCO_3^-Na воды с $M 3,1$ г/л из обломков мергеля на месторождении минеральных вод Зваре (Кавказ). Однако это явление требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Образование HCO_3^-Na и SO_4^-Na вод, по существу, представляет собой конгруэнтно-инконгруэнтный процесс, поскольку сочетает в себе конгруэнтное растворение $CaCO_3$ и $CaSO_4$ и инконгруэнтное катионообменное взаимодействие раствора и поглощённого комплекса породы. В результате этих процессов образуются новые жидкая и твёрдая фазы. Однако воздействие обменной адсорбции на породу не приводит к столь существенным изменениям её структуры и состава, как в случае классических инконгруэнтных реакций в алюмосиликатах и карбонатах. Изменения касаются главным образом адсорбированных ионов породы.

Реакции обменной адсорбции, имеющие многоступенчатый альтернирующий характер, обратимы. В своей основе они имеют подвижное геохимическое равновесие между водой и вмещающей её породой. Обменно-адсорбционные литолого-гидрогеохимические системы по своей сути, пользуясь понятием С.Л. Шварцева [1998], используемым применительно к выщелачиванию эндогенных силикатов, являются системами равновесно-неравновесными. По своей структуре, механизму функционирования и геохимическим последствиям они являются уникальным геологическим явлением. В основе этих систем лежит теория двойного электрического слоя, учитывающая совокупное влияние электростатических, адсорбционных и диффузионных сил, действующих на границе раздела фаз «раствор — глинистый минерал». Несмотря на исключительно высокую скорость протекания процессов ионообменной адсорбции, ПК глинистых пород в течение длительного геологического времени при соответствующих гидрогеодинамических условиях может хранить «память» о своём прародителе — исходном бассейне осадконакопления, являющемся источником адсорбированных глинистыми частицами катионов. Это своеобразный генетический код, открывающий доступ к палеогидрохимической информации.¹

¹ На связи поглощённых и удерживаемых глиной адсорбированных катионов с составом вод бассейна седиментации основан метод палеогидрохимических реконструкций водоёмов минувших геологических эпох.

ПК глинистых пород, количество которых в стратисфере достигает 60%, является сложной динамичной развивающейся системой. Адсорбированные ионы ПК изначально были унаследованы от вод Мирового океана, который вот уже 3,8 млрд. лет является главным бассейном седиментации в геологической истории Земли. На протяжении всего этого времени существуют и осадочные, в т. ч. глинистые породы как результат круговорота воды между океаном, атмосферой и сушей. Роль их в геологической жизни нашей планеты и, в частности, в геохимической истории природных вод трудно переоценить.

Исходя из представлений об относительном постоянстве состава океанической воды на Земле, можно полагать, что соотношение щелочных ($Na^+ + K^+$) и щёлочноземельных (Mg^{2+} и Ca^{2+}) металлов в Палеозойском океане было близким к воде современного Мирового океана — 79:18:3. Дальнейшая судьба сингенетических морской воде и морским осадкам адсорбированных катионов определялась характером гидрогеологического развития осадочного бассейна: чередованием в его истории субаквальных (элизионных) и субаэральных (инфильтрационных) этапов, их длительностью, глубиной вреза гидрографической сети, проницаемостью пород и целым рядом других факторов. При этом следует учитывать время последней трансгрессии моря, её масштабы и продолжительность. От этого зависит решение вопроса о возможности восполнения запасов адсорбированного натрия в ПК породы, которые могли быть частично или полностью израсходованы в течение предшествующего инфильтрационного тапа.

Что касается Волго-Уральского бассейна, то последняя крупная трансгрессия моря, соединявшегося с океаном, была 3,6 млн. лет назад во второй половине плиоцена (акчагыльский век). Наступление акчагыльского моря на сушу Восточно-Европейской равнины в начальный период носило характер ингрессии, когда произошло локальное внедрение морских вод вглубь материка по долинам рек системы Палео-Волги. Однако в последующие трансгрессивную и завершающую регрессивную фазы акчагыльское море вышло далеко за пределы долин палеорек, покрыв междуречные пространства, сложенные верхнепермскими осадками. В результате морская вода не могла не проникнуть в породы ложа морского бассейна. Всё это убеждает нас в том, что в неогене существовали все условия для возрождения натриевого типа ПК верхнепермских терригенных пород, частично утраченного в мезозойский континентальный этап.

Информация о гидрохимических условиях акчагыльского морского бассейна запечатлена в продуктах осадконакопления — песчано-глинистых породах т. н. кинельской свиты, мощность которой в переуглублённой долине Палео-Белой достигает 150–200 м [Яхимович и др., 1965]. Глины обладают довольно высокими адсорбционными свойствами (ёмкость ПК 30–50 ммоль/100 г) и концентрациями обменного натрия (133–182 мг/100 г).

Вследствие этого процессы катионного обмена могут оказать существенное влияние на химический состав вод песчаных прослоев и линз, заключённых среди морских кинельских глин. О такой возможности свидетельствуют водные вытяжки из них, которые имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состав с величиной pH около 8,5 [Попов, 1976].

В плейстоцене на протяжении 1,8 млн. лет установился континентальный режим, в результате чего, начиная с верхних горизонтов, произошло внедрение в морские верхнепермские фации чуждых в геохимическом отношении инфильтрогенных вод, сопровождающееся вытеснением седиментогенных растворов и выщелачиванием морских солей (главным образом NaCl и MgCl_2). Началась существенная перестройка структуры «морского» ПК пород, сопровождающаяся замещением адсорбированного натрия кальцием и магнием инфильтрогенных вод. По истечении времени этот процесс постепенно захватывал всё более и более глубокие горизонты зоны гипергенеза. Гидрогеохимическая направленность этих преобразований была установлена ещё В.А. Сулиным [1948], выделившим применительно к нефтегазоносным бассейнам морскую, континентальную и глубинную обстановки формирования химического состава подземных вод.

В соответствии с историей гидрогеологического развития Волго-Уральского региона в позднем палеозое и мезозое – кайнозое, сейчас мы имеем дело со значительно трансформированным в геохимическом отношении ПК пород зоны гипергенеза, в котором содержание щелочных и щёлочноземельных элементов в лучшем случае примерно равно. Если принять за начальное соотношение их в ПК пород как в океанической воде, то со времени последней морской трансгрессии в неогене ПК глинистых пород утратил >30% адсорбированного натрия. Наибольшие геохимические изменения коснулись самих верхних горизонтов (до глубины 50 м), в которых содержание обменного натрия снизилось до 10–2% при сохранении высокой ёмкости ПК (30–70 ммоль/100 г). Причём максимальные потери претерпели в разной степени проницаемые песчаники. В то же время адсорбированный натрий в довольно высоких концентрациях сохранился в слабопроницаемых тонкодисперсных глинистых породах (глины, алевролиты, аргиллиты, сильно глинистые песчаники), залегающих в условиях затруднённого гидрогеодинамического режима на глубинах до 150–200 м и более, вне дренирующего воздействия современной речной сети. В них то и заключены залегающие в соответствии с геохимической зональностью $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ воды, катионный состав которых опосредствованно (через ПК пород) заимствован от вод древних морских бассейнов седиментации и, следовательно, является их геохимическим наследием.

В зонах катагенеза и метагенеза седиментационных бассейнов (глубина >1000–1500 м) влияние катионно-обменных процессов на состав подземных вод неизбежно снижается, поскольку параллельно с ростом их

M (до 300 г/л и более) происходит резкое падение (до 5–1 ммоль/100 г) адсорбционной активности терригенных пород палеозоя и позднего протерозоя. Снижение ёмкости ПК связано с упрощением структуры глинистых минералов в ряду «монтмориллонит – каолинит – хлорит», а также с физико-химическими условиями этих литогенетических зон. Большая роль при этом принадлежит PT -параметрам и геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их из обменного состояния в необменное. В этих условиях из ПК породы в рассолы потенциально может перейти катионов не более чем 0,2–0,5 моль/л, что много меньше их содержания в рассолах — 3–5 моль/л. Отсюда понятен крайне низкий метаморфизующий эффект обменно-адсорбционных процессов в глубинных условиях рассольной геохимической зоны. Поэтому привлечение обменной адсорбции для объяснения происхождения крепких рассолов Cl - Ca типа с физико-химических позиций несостоятельно. Обменно-адсорбционные процессы могут обеспечить метаморфизацию катионенной составляющей только весьма слабых рассолов с $M < 50$ г/л.

В отличие от носящих поверхностный характер (внешнедиффузионных) быстротекущих обменно-адсорбционных процессов инконгруэнтные **ионообменные абсорбционные взаимодействия** в системе «вода – порода» (доломитизация, альбитизация и др.) протекают по внутридиффузионному механизму и охватывают не только (и не столько) наружные грани минералов, сколько их внутреннюю структуру. Поэтому кинетика этих сложных в литолого-гидрогеохимическом отношении процессов, протекающих в различных обстановках земной коры, определяется фактором времени, т.е. продолжительностью контакта воды и породы. Динамика подземных вод при этом утрачивает своё значение.

На примере Волго-Уральского НГБ показано, что главная роль в формировании состава и запасов Cl - Na - Ca рассолов принадлежит **процессам раннепермского галогенеза и плотностной концентрационной конвекции Cl - Na - Mg** тяжёлой (ρ 1,29–1,37 г/см³) высокоминерализованной (M до 320–400 г/л и более) маточной рапы из эвапоритовых лагунно-морских палеоводоёмов в среду более лёгких (ρ 1,04–1,13 г/см³) менее минерализованных (M 70–150 г/л) талассогенных Cl - Na рассолов, заключённых в нижележащих терригенно-карбонатных толщах палеозоя и верхнего протерозоя. Этот процесс, протекающий на стадиях диагенеза и эпигенеза по принципу конвективной ячейки, сопровождался частичным смешением рассолов различного геохимического и генетического облика, вытеснением формационных вод в бассейн седиментации и метаморфизацией рассолов при их взаимодействии с породами. По отношению к ним образовавшиеся Cl - Na - Ca рассолы являются эпигенетическими. Возраст их в целом соответствует времени существования раннепермских эвапоритовых бассейнов: рассолы значительно моложе вмещающих пород палеозоя. Расчёты градиентов и скоростей концентрационной конвекции показали, что продол-

жительность «жизни» солеродных бассейнов ($10n - n \times 10^2$ тыс. лет) вполне обеспечивает полное заполнение рассолами подсолевых толщ мощностью 2000–4000 м.

Среди процессов метаморфизации в существующих литолого-гидро-геохимических условиях региона, по результатам выполненных литолого-гидрогеохимических, термодинамических и гидрогеохронологических исследований, ведущее значение в формировании *Cl-Na-Ca* рассолов принадлежит не ад- и абсорбционным процессам в терригенных породах, а *метасоматической доломитизации известняков*, абсолютно преобладающих в подсолевом разрезе осадочного чехла бассейна. Вследствие исключительной обогащённости солеродных *Cl-Na-Mg* рассолов магнием (до 80–110 г/л, rMg/rCa 10–360) они обладают очень высокой доломитизирующей способностью. При этом обменно-адсорбционные взаимодействия в алюмосиликатных породах, занимающих резко подчинённое положение в разрезе, не способны оказать сколько-нибудь значимого метаморфизикующего воздействия на состав глубокозалегающих рассолов.

В седиментационных бассейнах с галогенными формациями главным фактором формирования мощной зоны подсолевых рассолов является гравитационный. Именно под действием носящих общепланетарный характер гравитационных сил произошла дифференциация подземных вод по плотности, миграция наиболее концентрированных рассолов из поверхностных эвапоритовых палеоводоёмов в подстилающие толщи и локализация их в наиболее погруженных частях геологических структур.

Процессы накопления солей в жидкой и твёрдой фазах галогенеза, плотностной конвекции и метаморфизации солеродной рапы на стадии эпигенеза оказали исключительно большое влияние на литолого-гидро-геохимическое состояние подземной гидросферы. В Волго-Уральском бассейне, сложенном преимущественно карбонатными породами, они, с одной стороны, привели к образованию огромной массы поликомпонентных рассолов *Cl-Ca* типа, а с другой — вызвали метасоматическую доломитизацию известняков палеозоя и верхнего протерозоя, рост их фльтрационных и ёмкостных показателей.

В формировании химического состава вод метаморфических и магматических образований рифея и палеозоя горно-складчатого Урала главная роль принадлежит *гидролизу (углекислотному выщелачиванию) алюмосиликатных и силикатных минералов*. В результате обмена ионов H^+ на ионы металлов в кристаллической решётке силикатов в зависимости от геохимической специализации минералов (альбит, анортит, микроклин, оливин и др.), литологии и генезиса пород формируются гидрокарбонатные воды различного катионного состава и мощные (до 100–200 м) мезозойско-кайнозойские глинистые коры выветривания, состоящие из равновесных с водой вторичных минералов (каолинита, гиббсита, окисных и гидроокисных минералов железа, алюминия и др.).

На Урале в зоне интенсивной циркуляции при кратковременном взаимодействии инфильтрационных вод с труднорастворимыми полиминеральными алюмосиликатными и силикатными породами, состоящими из минералов ряда $Ab-An$, $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$, Fe_3O_4 и др., литолого-гидрогеохимическое равновесие в системе «вода — первичные алюмосиликаты» никогда не достигается, в результате чего образуются гидрокарбонатные воды с низкой M (0,06–0,6 г/л) и обычно смешанного катионного состава. В такой ситуации вода покидает горную породу в сильно ненасыщенном химическими соединениями состоянии. Не способствуют установлению геохимического равновесия низкие концентрации в водах CO_2 и генетически связанного с ней иона H^+ , трещинный тип коллекторов, определяющий небольшую площадь взаимодействия твёрдой и жидкой фаз, а также наличие на поверхности минералов защитной «рубашки», состоящей из окислов кремния, алюминия и железа. Для выхода в раствор металл (Na , Ca , K , Mg) должен быть вытеснен ионом H^+ из кристаллической решётки минерала и преодолеть не только первичную субстанцию — породу, но и прочное вторичное новообразование — защитный слой.

В гидрогеодинамически активной трещинной алюмосиликатной среде кинетика инконгруэнтных гидролитических процессов, протекающих по внутридиффузионному механизму, не способна обеспечить накопления в подземных водах сколько-нибудь значительных количеств $NaHCO_3$. Одна из причин этого состоит в сложном минеральном составе водовмещающих алюмосиликатных пород. Другая же причина заключается в том, что гидролитические процессы инициируют и контролируют массообмен в литолого-гидрогеохимических системах, заключающийся в переводе металла из жёстко фиксированного в кристаллической решётке состояния в гидратированную карбонатную форму. Аккумуляция в подземных водах $NaHCO_3$, имеющего высокую растворимость, в этом случае, как показано С.Л. Шварцевым [1998], наступит только после достижения предела растворимости $CaCO_3$. Однако гидрогеохимические параметры, необходимые для осаждения из гидрокарбонатных вод $CaCO_3$ ($pH > 7,4$, $HCO_3^- > 300$ мг/л, $M > 600$ мг/л), в зоне гипергенеза Урала в ходе гидролитических процессов в алюмосиликатных породах никогда не достигаются.

Большая степень литолого-гидрогеохимического равновесия характерна для содовых алюмосиликатных систем, встреченных в более глубоких частях недр Урала. Свидетельством их наличия служат гидрокарбонатные и сложного анионного состава натриевые воды в Башкирском антиклинории и Магнитогорском синклинории. Они залегают на глубине 1,35–3,25 км в осадочно-метаморфических и вулканогенно-осадочных комплексах рифея и палеозоя. Содержание в водах $NaHCO_3$ достигает 60% при величине M 6,7–11,3 г/л. Воды отличаются очень высокой щёлочностью (HCO_3^- до 3,2 г/л), что много больше, чем в инфильтрационных

водах зоны гипергенеза ($\text{HCO}_3^- < 200$ мг/л). Возраст этих вод, по предварительным оценкам, может составить сотни — тысячи лет.

Околонейтральные маломинерализованные содовые $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ воды кристаллических массивов Урала (pH 7,0—7,5, M 0,06—0,6 г/л, $\text{NaHCO}_3 < 20\text{—}30\%$) в геохимическом отношении кардинально отличаются от щелочных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод осадочных пород Волго-Уральского бассейна (pH 7,4—8,8, M 0,6—1,2 г/л, $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ до 80—92%). Геохимические особенности этих разновидностей содовых вод, вне всякого сомнения, объясняются особыми условиями их формирования и распространения в гидрогеологических структурах регионов и, таким образом, имеют под собой генетическую причину.

Содовые воды горно-складчатого Урала и Волго-Уральского седиментационного бассейна полигенны. Они образуются в результате различных литолого-гидрогеохимических процессов: в первом случае — это гидролиз алюмосиликатов в кристаллических образованиях рифея — палеозоя, во втором — ионообменная адсорбция в терригенных глинистых осадках верхней перми.

Мы уже затрагивали коллизии относительно образования содовых вод. Следует ещё раз повторить, что универсальной концепции содообразования в подземной гидросфере не существует. Решение «вечной» содовой проблемы в том или ином регионе должно базироваться не только на общих геолого-гидрогеологических данных (структура, литология, фации и пр.), но и на результатах специальных литолого-гидрогеохимических исследований. Они должны включать как анализ ионно-солевого комплекса пород (поровые растворы, адсорбированные ионы, водорастворимые минералы), так и натурное физико-химическое моделирование в системе «вода — порода», сообразно с природными условиями изучаемого региона. К сожалению, до настоящего времени превалирует общий подход к решению этой проблемы, тогда как опытные исследования не получили сколько-нибудь существенного развития и применения. В подобной ситуации при выяснении происхождения содовых вод почти всегда будет оставаться гидрогеохимическая неопределённость и необходимость выбора между двумя конкурирующими альтернативными концепциями: обменно-адсорбционной и гидролитической.

Особую кинетику и литолого-гидрогеохимические последствия имеют ионообменные взаимодействия между породой и водой в техногенно нарушенных условиях районов разработки нефтяных и рудных месторождений, урбанизированных территорий и агропромышленных комплексов. Формирование химического состава подземных вод здесь происходит под воздействием геохимически чуждых породам жидких стоков, проникающих преимущественно через зону аэрации. Это вызывает как трансформацию состава поровых растворов горных пород, изменение их водно-физических показателей (плотности, пористости, проницаемости и др.),

так и изменение обменно-адсорбционных свойств (ёмкости поглощения, состава обменных ионов).

Закончить эту работу нам хотелось бы следующим замечанием общего характера. Многие достижения в области генетической гидрогеохимии зиждутся на результатах экспериментальных исследований вещественного состава подземных вод и горных пород, а также натурного моделирования литолого-гидрогеохимических процессов, протекающих в различных обстановках земной коры. Именно на основе этих довольно трудоёмких работ, с часто непредсказуемым результатом, и были в своё время выполнены крупные теоретические разработки и обобщения в гидрогеохимии, не потерявшие своей научной значимости и в настоящее время. Применительно к обсуждаемой проблеме обмена веществом между водой и породой к ним относится целый ряд кардинальных вопросов, будь то из области теории галогенеза (Н.С. Курнаков, М.Г. Валяшко, М.А. Жарков и др.), обменной адсорбции (К.К. Гедройц, А.Н. Бунеев, Е.М. Сергеев и др.), геохимии термодинамически открытых природных систем (Д.С. Коржинский, В.А. Жариков, С.Р. Крайнов и др.) или относительно нового направления геохимии — гидрогеохимии техногенеза (В.М. Гольдберг, Ф.И. Тютюнова, В.А. Мироненко и др.). Все эти разноплановые научные направления гидрогеохимии объединены идеями выдающегося учёного-энциклопедиста В.И. Вернадского, сформулировавшего важнейшие теоретические положения о единстве всех природных вод, динамическом равновесии подземных вод с другими компонентами земной коры, контролируемом взаимодействиями в системе «вода — порода — газ — живое вещество».

К сожалению, несмотря на важность экспериментальной гидрогеохимии и необходимость её дальнейшего развития, следует констатировать резкое сокращение исследований в этой области. Не случайно в последние десятилетия среди множества отечественных публикаций гидрогеологической и гидрогеохимической проблематики почти нет работ, касающихся экспериментальной оценки обменно-адсорбционных свойств пород и их роли в формировании химического состава подземных вод. Совершенно очевидно, что без опытного исследования ионообменных процессов дискуссии по поводу их участия (или неучастия) в образовании различных геохимических типов подземных вод (в частности, содовых) следует считать в значительной степени бесплодными, лишёнными какого бы то ни было смысла. Это подобно тому, что пытаться судить о свойствах воды, не проводя анализа её химического состава. Подобная ситуация, быть может в меньшей степени, относится и к другим направлениям экспериментальной гидрогеохимии. По этому поводу уместно привести высказывание Ж. Милло из его книги «Геология глин» [1968, с. 272]: «Изучение природных явлений позволяет сформулировать закономерности, а экспериментальный метод — выявить сущность процесса и определить границы явления».

В известной степени на смену натурному физико-химическому эксперименту в последние 30–40 лет пришли различные математические методы и компьютерное термодинамическое моделирование природных гидрогеохимических процессов (С.И. Смирнов, В.М. Шестаков, В.А. Мироненко, В.Г. Румынин, И.К. Карпов, В.Н. Озябкин, С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко и др.). В результате исследований были получены количественные решения ряда теоретических и прикладных задач гидрогеохимии. Вместе с тем, специалисты, работающие в этой области [Крайнов, Рыженко, Швец, 2004 и др.], отмечают, что термодинамические модели имеют стохастическо-детерминированный характер, в разной степени отражающий геологическую реальность.

Это связано, как известно, с тем, что термодинамических моделей, полностью адекватных сложным реальным литолого-гидрогеохимическим системам, по сути дела, не существует. При создании их часто не представляется возможным учесть все внешние и внутренние параметры существования этих систем. Это относится к структуре породы и её пустотному пространству, путям миграции вещества, соотношению латеральной и вертикальной составляющих, влиянию процессов смешения флюидов, вторичного минералообразования и многому другому. Поэтому результаты термодинамических расчётов и построений, как совершенно справедливо подчёркивают указанные исследователи, следует обязательно оценивать и проверять данными натурных и экспериментальных исследований. Иначе говоря, виртуальные модельные построения должны находить подтверждение в строении и функционировании природных литолого-гидрогеохимических систем. Отсюда вытекает важный методологический постулат современной генетической гидрогеохимии, касающийся комплексирования методов и средств термодинамического моделирования, натурных и экспериментальных исследований.

SUMMARY

The ion exchange interactions in water-rock-gas systems combining absorption and regeneration of dissolved matter and resulting in a changed lithological and hydrogeochemical state of the whole system are defined as the basic processes responsible for groundwater chemical composition. Their intensity, direction and litho-hydrogeochemical consequences are controlled by depth-dependent hydrogeodynamic and physicochemical conditions. Therefore, the processes themselves and different resultant geochemical types of groundwaters are of a zonal nature.

Mechanisms and kinetics of phase interactions dictate the velocity of ion exchange processes in the Earth's crust. ***Ion exchange and adsorption external diffusion processes*** typical of shallow-seated terrigenous sedimentary masses are extremely rapid. The amount of time required for their termination (minutes and hours) is incommensurably small compared to the period of complete water exchange in rocks and moreover to the age of water-bearing rocks. Because of this, it is absolutely unfounded to use the geologic time factor in explaining the ion exchange and adsorption origin of groundwaters and deep-seated brines, in particular.

Much more time is needed for ***ion exchange and adsorption hydrolytic processes*** taking place in crystalline rocks of the orogenic structures in accordance with the internal diffusion mechanism. The amount of time in this case comprises $n \times (10 - 10^3)$ years) depending on the depth of their occurrence. In natural hydrogeological structures it is much longer than the duration of contact between water and rock; this being so, the processes of silica leaching are not terminated as a rule. Even longer period of time is required for ion exchange and adsorption processes (hydrolysis, dolomitization, etc.) between brines and sedimentary rocks within the catagenetic and metagenetic zones of sedimentary basins. They take place in the geologic time scale ($n \times 10^6$ years or more).¹

The geochemical role of ***ion exchange and adsorption processes*** is of the greatest importance for the higher horizons of sedimentary basins occurring no deeper than 500 m and consisting of terrigenous clay rocks with high ion exchange properties. The cation exchange processes that take place in them in the mobile

¹ This serves as a basis for the kinetic geochemical method to estimate the absolute age of brines.

hydrodynamic environment are of non-chaotic nature and, as a result, have a strong metamorphizing effect on the composition of relatively low-mineralized (fresh and saline) groundwaters.

With an average capacity of the sandstone absorbed complex (AC) equalling 20–30 mmol/100 g and their porosity 10–30 pc, one litre of a solution can potentially get 800–2500 mmol of adsorbed cations (18–57 g/L Na^+ or 16–50 g/L Ca^{2+}), that being much higher than their actual concentration in the hydrated state. This is responsible for a rather considerable hydrogeochemical exchange adsorption effect in the upper zone of hypergenesis, where oxygen-nitrogen HCO_3 - Na and SO_4 - Na waters, as well as acidulated soda waters of different ion-salt composition are formed at their expense.

However, high ion exchange and adsorption potentialities of terrigenous clay rocks are far from being realized in full in the existing litho-hydrogeochemical environment of the zone of hypergenesis. As a result, Na concentration in HCO_3 - Na waters (mineralization M up to 1.0–1.5 g/L) containing gases of the atmospheric origin and formed at the expense of cation exchange processes does not exceed 0.3–0.4 g/L (10–20 mmol/L), and 5.0–5.5 g/L (200–250 mmol/L) in SO_4 - Na waters (M up to 15–20 g/L). Therefore, Na reserves adsorbed by clayey sediments can ensure the delivery of this element to solution in a very long time and cause the formation of soda and glauber waters. In this case clay rocks that have poor filtration capacities and occur in the environments with complicated water exchange will retain their “marine” (sodium) nature of absorption bases for a long time.

The main reason for low M in oxygen-nitrogen HCO_3 - Na waters lies in similarly low M of HCO_3 - Ca waters undergoing metamorphism (<1 g/L) associated, in turn, with low concentrations of atmospheric biochemical CO_2 in groundwaters (20–30 mg/L) that regulates the solubility of carbonates and delivery of alkali earth elements to solution. Newly formed HCO_3 - Na water is incapable to additionally deliver $CaCO_3$ to solution resulting in deceleration and termination of ion exchange and adsorption processes.

HCO_3 - Na waters with higher M (up to 6–7 g/L or more) can be formed by means of ion exchange under the following basic conditions: (1) the presence of carbonated clay terrigenous rocks with the sodium-type AC having sufficient capacity; (2) the existence of a source of high CO_2 concentrations in groundwaters (up to 1–2 g/L or more); (3) the absence of sizeable amounts of solid-phase sulphates and chlorides. Such a combination is typical of the sedimentary basins located within the zones of the Alpine orogeny favourable to the thermometamorphic (and/or volcanic) CO_2 -generation and its migration to the rocks of marine origin.

Experimental studies carried out using rock samples that contain soda waters, as well as physicochemical modelling of the water-rock- O_2 system have established that a necessary and sufficient condition for the formation of highly mineralized (M up to 8–15 g/L) acidulated soda waters of the Borjomi and

Essentuki types is given by carbonate content in terrigenous rocks, high sodium adsorption ratio in their AC and high levels of carbon dioxide in water. In model and natural solutions sodium carbonate is formed owing to two similarly important interdependent and short-term processes: CaCO_3 carbonic acid leaching and cation exchange between dissolved calcium and adsorbed sodium. The concentration limit of NaHCO_3 and Na_2CO_3 in acidulated waters is dictated not only by $r\text{Na}/(r\text{Ca}+r\text{Mg})$ ratio, but also by the absolute quantity of sodium in the AC. If there is no sodium exchange ions in rock, there is no soda in solution either; in this case HCO_3 -Mg-Ca acidulated waters of the Narzan type with M 3–4 g/L are formed.

Peculiar kinetics and hydrogeochemical consequences are seen in the processes of selective leaching and exchange adsorption in sulphated terrigenous rocks rich in adsorbed sodium. It has been experimentally established using rock samples from boreholes drilled in the Volga-Ural basin and the Caucasus that even under such conditions they are subject to the mass action law. As is found, these processes occurring in the SO_4 -Na water— $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ —Na AC system, as in the case of the formation of soda waters, are not a “one-act play”, but are of multistage continuous pattern ensuring the accumulation of Na_2SO_4 in sizeable quantities in solution. It is precisely because of the two interdependent processes stimulating each other (cation exchange resulting in the production of Na_2SO_4 in solution and the extraction of a new portion of $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ by the generating SO_4 -Na water) that glauber waters with M up to 15–20 g/L begin to form.

And yet, even in this geochemical situation Na_2SO_4 accumulation in solution happens up to a certain point only, in spite of large gypsum reserves in rocks as a source of sulphate and calcium ions in waters, as well as sodium in the AC of the terrigenous portion. This is the concentration of Na_2SO_4 equalling 10–12 g/L that corresponds to maximum M of SO_4 -Na waters with regard to the presence of other components in water.

Judging from the experimental data, the factor limiting Na_2SO_4 accumulation in model and natural solutions is the reduction of gypsum solubility in a more and more SO_4 -Na concentrated aqueous medium. This makes ion exchange and adsorption processes slow down gradually until they are completely terminated. In the end, SO_4 -Na accumulation in solution is governed by combined ion exchange and adsorption equilibrium between alkali and alkali-earth elements either hydrated or adsorbed with rock.

The formation of HCO_3 -Na and SO_4 -Na waters is conceptually a congruent/incongruent process, since it combines the congruent CaCO_3 and CaSO_4 dissolution and the incongruent cation exchange interaction between solution and the rock adsorbed complex. New liquid and solid phases are formed as a result of these processes. However, the impact of ion exchange adsorption on rock does not give rise to such significant changes in its structure and composition, as in the case of classic incongruent reactions in aluminosilicates and carbonates. Changes refer primarily to the adsorbed ion composition in rock.

The exchange adsorption reactions of multistage alternating pattern are reversible. Basically, they have mobile geochemical equilibrium between water and surrounding rocks. Thus, ion exchange and adsorption litho-hydrogeochemical systems are equilibrium/non-equilibrium ones. These are a unique geological phenomenon in view of their structure, functioning mechanism and geochemical consequences. The systems are based on the electric double layer theory that takes into account a combined effect of electrostatic, adsorption and diffusion forces acting on the solution/clay mineral interphase boundary. Despite the very high velocity of ion exchange and adsorption processes, the clay rock AC can preserve, over a long period of geologic time and under appropriate conditions, the “memory” about its ancestor, i.e. original sedimentary basin that served as a source of cations adsorbed by clay particles. It is something like a genetic code that opens up access to palaeohydrochemical information.

The AC of clay rocks whose amount in the stratosphere ranges up to 60 pc is an intricate dynamic developing system. Adsorbed ions of the AC were first inherited from the waters of the World Ocean, the main sedimentary basin for already 3.8 GA in the Earth’s geological history. Sedimentary rocks, including clay rocks, also exist over this long period of time as a result of the turnover of water among the oceans, atmosphere and land. The role they played in the geology of our planet and particularly in the geochemical history of natural waters can hardly be overestimated.

Based on the ideas about relative constancy of ocean water composition on the Earth, we can suppose that the ratio between alkali ($Na^+ + K^+$) and alkali-earth (Mg^{2+} and Ca^{2+}) metals in the Palaeozoic ocean was nearly the same as in the World’s Ocean water of today (79:18:3). Further destiny of adsorbed cations syngenetic with marine waters and sediments depended on the hydrogeological development pattern of the sedimentary basin: alteration of subaqueous (elisional) and subaerial (infiltrational) stages, their duration, hydrographic network depth, rock permeability and a whole range of other factors. In accordance with the hydrogeological development history of the Volga-Ural region in the Late Palaeozoic and Meso-Cenozoic, now we deal with the geochemically transformed AC of rocks located within the zone of hypergenesis, where the content of alkali and alkali-earth elements is approximately equal at best. If we take their relationship in the ocean water as initial, the AC of clay rocks has lost >30 pc of adsorbed sodium since the last marine transgression in the Neogene.

The greatest geochemical changes affected the uppermost horizons (to a depth of 50 m), in which the content of exchangeable sodium fell to 10–2 pc with high AC capacity still preserved (30–70 mmol/100 g). Permeable sandstones underwent therewith maximum losses. At the same time adsorbed sodium had been preserved, in rather high concentrations, in slightly permeable finely dispersed clay rocks (clays, aleurolites, argillites, clay-bearing sandstones) occurring under the conditions of hindered hydrogeodynamic regime at depths of 150–200 m or more, beyond the drainage impact of the present-day river network. It is precisely

these clay rocks that contain HCO_3 -Na and SO_4 -Na waters occurring in accordance with geochemical zonality whose cation composition was indirectly borrowed (via the AC in rocks) from the waters of old marine sedimentary basins and, consequently, represents their geochemical inheritance.

In the zones of catagenesis and metagenesis of the sedimentary basins (at a depth of >1000–1500 m) the impact of cation-exchange processes on the groundwater composition inevitably decreases, since a steep decline (up to 5–1 mmol/100 g) in the adsorption activity of Palaeozoic and Late Proterozoic terrigenous rocks takes place in parallel with an increase in their M (up to 300 g/L or more). The reduction in the AC capacity is associated with a simplified structure of clay minerals in the series montmorillonite – kaolinite – chlorite, as well as with physicochemical conditions of these lithogenetic zones. In this case an important part is played by PT parameters and geologic time, that influence the ageing of colloids and their transition from the exchangeable state into non-exchangeable one. Under such conditions the amount of cations delivered from the AC of rocks to brines is potentially no more than 0.2–0.5 mol/L, that being much less than their content in brines (3–5 mol/L). This explains the very low metamorphizing effect of ion exchange and adsorption processes deep in the brine geochemical zone. Therefore, exchange adsorption taken to explain the generation of strong Cl -Ca-type brines does not work in the context of physical chemistry. Ion exchange and adsorption processes can ensure cationogenous component metamorphization only in very weak brines with $M < 50$ g/L.

It is shown with the Volga-Ural basin that the major role in forming Cl -Na-Ca brine composition and reserves is played by **Early Permian halogenesis and density-driven convection processes** by means of which heavy (ρ 1.29–1.37 g/cm³) highly mineralized (M up to 320–400 g/L or more) Cl -Na-Mg parent brine gets from evaporate sea/lagoon palaeoreservoirs into the medium of lighter (ρ 1.04–1.13 g/cm³) less mineralized (M 70–150 g/L) thalassogenous Cl -Na brines confined to underlying Palaeozoic and Late Proterozoic terrigenous-carbonate units. This process occurring at the stages of diagenesis and epigenesis on the model of a convection cell was accompanied by partial movement of brines having different geochemical and genetic nature, displacement of formation waters into the sedimentary basin, and metamorphization of brines in their interplay with rocks. The resultant Cl -Na-Ca brines are epigenetic. By and large, their age corresponds to the existence period of Lower Permian evaporate basins: the brines are much younger than the surrounding Palaeozoic rocks. Calculations on gradients and concentration convection have shown that the “lifespan” of salt basins ($10n - n \times 10^2$ KA) is sufficiently enough to completely fill 2000–4000 m thick pre-salt sequences with brines.

Under the existing litho-hydrogeological conditions of the region, as shown by the results of litho-hydrogeochemical, thermodynamic and hydrogeochronological research, the leading role in the formation of Cl -Na-Ca brines belongs not to adsorption and absorption processes in terrigenous rocks, but to **metasomatic**

dolomitization of limestones absolutely prevailing in the pre-salt section of the basinal sedimentary cover. Owing to exceptional enrichment of salt-generating *Cl-Na-Mg* brines with magnesium (up to 80–110 g/L, rMg/rCa 10–360), they possess very high dolomitization capability. Thus, ion exchange and adsorption interactions in aluminosilicate rocks assuming a markedly subordinate role in the section are incapable to exert any significant metamorphing effect on the composition of deep-seated brines.

In sedimentary basins with halogenic rocks, the basic factor in the formation of a thick zone of pre-salt brines is gravitation. It is precisely under the impact of global gravitational forces that groundwater differentiation took place according to M value and density, migration of the most concentrated brines from surface evaporite palaeoreservoirs into underlying masses and their localization in the most submerged parts of geological structures.

The leading role in forming the water chemical composition of the Riphean and Palaeozoic metamorphic, magmatic and volcanosedimentary sequences in the South Urals belongs to hydrolysis (carbonic acid leaching) of constituent aluminosilicate and silicate minerals. Resulting from hydrogen ion exchange, with dissociation of carbonic acid and partly the water itself as a source for metal ions, hydrocarbonate waters of different cation composition and thick (up to 100–200 m) Meso-Cenozoic weathered clay crusts made up of secondary minerals (kaolinite, gibbsite, iron and aluminium oxide and hydroxide minerals, etc.) are formed in the silicate lattice within the Central Uralian and Magnitogorsk Basins depending on geochemical specialty of minerals (albite, anorthite, microcline, olivine, etc.), rock lithology and genesis.

In conditions of the Urals, under short-term interaction of infiltration waters with difficultly soluble multi-mineral aluminosilicate and silicate rocks composed of $Ab-An$, $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$, Fe_3O_4 and other series, litho-hydrogeochemical equilibrium in the water/primary aluminosilicates system cannot be achieved with the resultant formation of low-mineral waters usually of mixed cation composition. In this case, the water escapes from the rock in a state highly undersaturated with chemical compounds. The establishment of equilibrium is hindered by CO_2 low concentrations in water and genetically related H^+ ion, fissure type of the collectors that determines a small interaction area between solid and liquid phases, and also by the film covering mineral surfaces and consisting of silicon, aluminium and iron oxides.

In the hydrodynamically active fissure aluminosilicate medium, the kinetics of incongruent hydrolytic processes proceeding in accordance with the intradiffusion mechanism is incapable to provide any considerable amounts of soda accumulated in ground waters. One of the reasons has to do with a complex mineral composition of the water-bearing silicate rocks. Another reason lies in the fact that hydrolytic processes initiate and control the mass exchange in the litho-hydrogeochemical systems involving the metal transformation from the state rigidly fixed in the lattice to the hydrated carbonate form. In this case groundwater accumulation

of highly soluble NaHCO_3 will come only after the CaCO_3 solubility limit is reached. However, in the South Urals hydrogeochemical parameters necessary for CaCO_3 to be settled out of hydrocarbonate waters ($\text{pH} > 7.4$, concentration $\text{HCO}_3^- > 300$, mineralization > 600 mg/L) are never established in the course of hydrolytic processes in aluminosilicate rocks.

Near-neutral low-mineral soda waters in the Urals ($\text{pH} 7.0\text{--}7.5$, mineralization $0.06\text{--}0.6$ g/L, $\text{NaHCO}_3 < 20\text{--}30$, rarely $40\text{--}50$ pc) differ radically in their geochemistry from alkali sodium-rich hydrocarbonate waters in the Cis-Urals ($\text{pH} 7.4\text{--}8.8$, mineralization $0.6\text{--}1.2$ g/L, $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ up to $80\text{--}92$ pc). Geochemical differences between these waters are explained by different processes of their formation and hence have a genetic basis.

Natural soda waters in the folded mountain Urals and Volga-Ural sedimentary basin are polygenic. They are formed as a result of different litho-hydrogeochemical processes: first, aluminosilicate hydrolysis in the Riphean-Palaeozoic crystalline rock units; second, ion exchange adsorption in the Permian terrigenous clay sediments.

Special kinetics and litho-hydrogeochemical consequences are seen in ion exchange interactions between rock and water in man-disturbed exploitation sites of oil and ore deposits, urban areas and agro-industrial complexes. The formation of groundwater chemical composition occurs here under the action of geochemically hostile liquid waste permeating primarily through the zone of aeration. This induces the transformation of pore solution composition in rocks, changes their physical characteristics (density, porosity, permeability, etc.), and also changes the ion exchange and adsorption properties (adsorption capacity, exchangeable ion composition).

Many scientific advances in genetic hydrogeochemistry rely on the results of experimental investigations into groundwater and rock material composition, as well as field modelling of litho-hydrogeochemical processes proceeding in different crustal environments. It is precisely on the basis of these labour-intensive studies that comprehensive, still important theoretical works were performed and general conclusions were made in hydrogeochemistry (Kurnakov, Valyashko, Geidroits, Buneev, Korzhinsky, Zharikov and others). Unfortunately, despite the importance of experimental hydrogeochemistry and necessity of its further development we can state a steep decline in the number of such investigations in this field.

Over the past three or four decades field physicochemical experiments have given way, to a certain extent, to different mathematical methods and computer thermodynamic modelling of natural hydrogeochemical processes. Quantitative solutions to some theoretical and applied problems in hydrogeochemistry have been obtained as a result of these investigations. At the same time, specialists engaged in this research area [Krainov, Ryzhenko, Shvets, 2004 and others] indicate that thermodynamic models are of stochastic/deterministic nature reflecting geological realities to a variable degree. Therefore, the results of

thermodynamic calculations and model constructions should certainly be assessed and checked up using field and experimental data. In other words, virtual model constructions should find their corroboration in structure and functioning of natural litho-hydrogeochemical systems. Hence an important methodological postulate of present-day genetic hydrogeochemistry follows concerning the integration of techniques and tools for thermodynamic modelling, field and experimental research.

Литература

Абайханов У.И., Попов В.Г. Геохимические особенности и формирование углекислых минеральных вод Центрального Кавказа и Предкавказья // Отечественная геология. — 2010. — № 2. — С. 60–67.

Абдрахманов Р.Ф. Защищённость пресных подземных вод Южного Предуралья от загрязнения // Теоретические основы и методика гидрогеологического прогноза загрязнения подземных вод. — М.: Наука, 1990. — С. 156–160.

Абдрахманов Р.Ф. Техногенное воздействие на пресные подземные воды нефтедобывающих районов Башкирского Предуралья // Вопросы охраны окружающей среды в нефтегазовой промышленности. — М.: ВНИИОЭНГ, 1991. — С. 10–18.

Абдрахманов Р.Ф. Формирование химического состава грунтовых вод в районах утилизации стоков крупных животноводческих комплексов // Водные ресурсы. — 1991. — № 3. — С. 122–132.

Абдрахманов Р.Ф. Техногенез в подземной гидросфере Предуралья. — Уфа: УНЦ РАН, 1993. — 208 с.

Абдрахманов Р.Ф. Геохимия экотоксикантов в подземных водах урбанизированных территорий // Геохимия. — 1997. — № 6. — С. 630–636.

Абдрахманов Р.Ф. Влияние техногенеза на качественное состояние подземных вод урбанизированных территорий // Водные ресурсы. — 1998. — Т. 25, № 3. — С. 339–344.

Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. — Уфа. Информреклама, 2005. — 344 с.

Абдрахманов Р.Ф., Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р. и др. Пруды-накопители нефтепромысловых сточных вод и их воздействие на почвогрунты Шкаповского месторождения нефти // Проблемы экологии и мелиорации в Республике Башкортостан. — Уфа: Информреклама, 2006. — С. 131–141.

Абдрахманов Р.Ф., Кудряшева Ж.Н., Попов В.Г. Применение математических методов при исследовании процессов при смешении нефтепромысловых рассолов и речных вод // Водные ресурсы. — 1995. — Т. 22, № 1. — С. 23–27.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Гидрогеология Южного Предуралья. — Уфа: БФАН СССР, 1985. — 124 с.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Формирование подземных вод Башкирского Предуралья в условиях техногенного влияния. — Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1990. — 120 с.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Минеральные лечебные воды Башкортостана. — Уфа: Гилем, 1999. — 208 с.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимические особенности подземных вод Южного Урала // Геологический сборник № 7 / ИГ УНЦ РАН. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. — С. 219–232.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. — Уфа: Гилем, 2010. — 420 с.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия подземных вод зоны гипергенеза Южного Урала // Известия УНЦ РАН. — 2011. — № 2. — С. 43–49.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимические особенности и формирование Мулдаккульского месторождения минеральных вод на Южном Урале // Отечественная геология. — 2012. — № 1. — С. 70–78.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Гелиевые исследования в гидрогеоэкологии // Известия УНЦ РАН. — 2013. — № 1. — С. 80–85.

Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г., Пучков В.Н. Геохимические особенности и происхождение глубинных газово-жидких флюидов Урала // Докл. РАН. — 2013. — Т. 452, № 1. — С. 70–74.

Аборенко Н.В. Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов // ДАН СССР. — 1985. — Т. 281, № 1. — С. 143–146.

Алекин О.А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеиздат, 1970. — 442 с.

Баталин Ю.В., Касимов Б.С., Станкевич Е.Ф. Месторождения природной соды и условия их образования. — М.: Недра, 1973. — 203 с.

Бахтин А.И., Кольчугин А.Н. Геохимические особенности седиментации карбонатов // Учёные записки Казанского университета. Естественные науки. — 2011. — Т. 153, кн. 4. — С. 174–182.

Бельтюков Г.В. К геохимии седиментационных рассолов соляных месторождений // Геохимия. — 1970. — № 9. — С. 1131–1135.

Богашова Л.Г. Роль галогенных вод в формировании месторождений полезных ископаемых. — М.: ГЕОС, 2007. — 167 с.

Богашова Л.Г. Влияние галогенных процессов на гидро-, лито- и биосферу Земли // Геохимия. — 2011. — № 9. — С. 981–992.

Букаты М.Б. Роль доломитизации в формировании химического состава высокоминерализованных подземных рассолов // Гидрогеология и инженерная геология на рубеже веков: Девятые Толстихинские чтения / Материалы научно-методической конференции. — СПб: Изд-во СПбГИ, 2000. — С. 45–49.

Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. — М.: Медгиз, 1956. — 228 с.

Валяшко М.Г. Экспериментальные исследования процессов метаморфизации природных соляных вод // Труды Всесоюз. НИИ галургии. — 1952. — Вып. 22. — С. 40–48.

Валяшко М.Г. Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод // Тр. Лаб. гидрогеол. пробл. — 1958. — Т. 16. — С. 128–140.

Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. — М.: Изд-во МГУ, 1962. — 398 с.

Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. Экспериментальное исследование перемещения растворов различного удельного веса в пористых породах в связи с вертикальной гидрохимической зональностью // Геохимия. — 1963. — № 3. — С. 312–316.

Вишняков С.Г. Генетические типы доломитовых пород северо-западной окраины Русской платформы // Типы доломитовых пород и их генезис. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — С. 209–255.

Власова Н.К., Валяшко М.Г. Экспериментальное исследование по генезису хлоркальциевых вод // Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. — М.: ВСЕГИНГЕО, 1968. — С. 121–125.

Врублевский М.И. Углекислые воды юрской депрессии Западного Кавказа // Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. — Л., 1966. — С. 76–88.

Габбасова И.М., Абдрахманов Р. Ф., Хазиев Ф.Х. и др. Изменение свойств почв и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромысловыми сточными водами в Башкортостане // Почвоведение. — 1997. — № 11. — С. 1362–1372.

Галаховская Т.В. Распределение бора в процессе испарения морской воды и при метаморфизации морской воды и продуктов её сгущения // Тр. ВНИИГ. — 1964. — Вып. 45. — С. 249–277.

Гамкрелидзе И.П., Лобжанидзе Г.П. Геология Центральной Аджаротриалети и проблема боржомской минеральной воды. — Тбилиси: Мецниереба, 1984. — 81 с.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 368 с.

Гаррелс Р., Макензи Ф. Эволюция осадочных пород. — М.: Мир, 1974. — 211 с.

Гедройц К.К. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1975. — 637 с.

Геологическая карта Урала. 1:500 000. — М., 1979.

Гидрогеология Европы / Под ред. Н.А. Маринова, Н.И. Толстихина. — М.: Недра, 1989. — Т. 1. — 535 с. — Т. 2. — 237 с.

Гидрогеология СССР. Т. IX: Северный Кавказ. — М.: Недра, 1968. — 488 с.

Гидрогеология СССР. Т. X: Грузинская ССР. — М.: Недра, 1970. — 404 с.

Гидрогеология СССР. Т. XV: Башкирская АССР. — М.: Недра, 1972. — 344 с.

Гирфанов В.К., Ряховская Н.Н. Микроэлементы в почвах Башкирии и эффективность микроудобрений. — М.: Наука, 1975. — 172 с.

Гладков Е.А., Трифонов Н.С. Влияние подземных рассолов на доломитизацию известняков по результатам моделирования // Отечественная геология. — 2013. — № 1. — С. 77–82.

Гольдберг В.М., Скворцов Н.П. Проницаемость и фильтрация в глинах. — М.: Недра, 1986. — 160 с.

Горбунов Н.И. Поглотительная способность почв и её природа. — М.: ОГИЗ, Сельхозгиз, 1948. — 215 с.

Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв. — М.: Наука, 1974. — 314 с.

Грамберг И.С. Палеогидрохимия терригенных толщ. — Л.: Недра, 1973. — 171 с.

Дегенс Э.Г. Геохимия осадочных образований. — М.: Мир, 1967. — 300 с.

Дзенс-Литовский А.И. Подземные воды гипсо-мирабилитовой коры выветривания межгорных впадин Тянь-Шаня // Сб. статей по вопросам гидрогеологии и инженерной геологии. — М., 1962. — С. 190–210.

Диоксины в окружающей среде: Научный доклад по загрязнению № 27. — Лондон: Её Величества правительственное издательство, 1990. — 130 с.

Дривер Дж. Геохимия природных вод. — М.: Мир, 1985. — 440 с.

Дуров С.А. Синтез в гидрохимии (происхождение солевого состава природных вод). — Ростов: Кн. изд-во, 1961. — 248 с.

Жарков М.А. Палеозойские соленосные формации мира. — М.: Недра, 1974. — 392 с.

Жеребцова И.К., Волкова Н.Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Чёрного моря и рапы Сасык-Сивашского озера // Геохимия. — 1966. — № 7. — С. 832–845.

Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР. — Л.: Недра, 1986. — 239 с.

Зайцев И.К., Толстихин Н.И. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР. — М.: Недра, 1972. — 280 с.

Запивалов Н.П. Метасоматическая доломитизация и нефтегазоносность карбонатных пород // Нефтяное хозяйство. — 2010. — № 4. — С. 46–49.

Злочевская Р.И., Королёв В.А., Кривошеева З.А. и др. Состояние воды в глинистых породах // Вестник МГУ. — Сер. 4: Геология. — 1986. — № 4. — С. 39–53.

Зхус И.Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение. — М.: Наука, 1966. — 280 с.

Иванов А.А. Минеральные соли в недрах Земли. — М.: Недра, 1973. — 80 с.

Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. — М.: Недра, 1964. — 167 с.

Игнатьев В.И. Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. — Казань, Изд-во КГУ, 1976. — 266 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. — М.: Мир, 1989. — 439 с.

Капченко Л.Н. Роль ионообменной адсорбции в формировании состава глубокозалегающих подземных вод // Литология и полез. ископаемые. — 1972. — № 6. — С. 95–177.

Капченко Л.Н. Гидрогеологические основы теории нефтегазонакопления. — Л.: Недра, 1983. — 264 с.

Кириухин В.А., Никитина Н.Б., Судариков С.М. Гидрогеохимия складчатых областей. — Л.: Недра, 1989. — 253 с.

Кириухин В.А., Толстихин Н.И. Региональная гидрогеология. — М.: Недра, 1987. — 382 с.

Кисарев Ю.Л. Погребённая кора выветривания и раннемезозойский рельеф Баймак-Таналыкской депрессии (восточный склон Южного Урала) // Палеогеоморфология и структурная геология Урала и Приуралья. — Уфа: БФАН СССР, 1979. — С. 30–36.

Козин А.Н. Состав поглощённых оснований пород продуктивных горизонтов нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья и его отношение к их нефтеносности и формированию пластовых вод хлор-кальциевого типа // Труды Ин-та «Гипровостокнефть». — 1958. — Вып. 1. — С. 117–142.

Козин А.Н. Новое в геохимии брома на примере хлоридных вод // Гидрохимические материалы. — 1979. — Т. 76. — С. 86–93.

Корякина В.Ф. Микроэлементы на сенокосах и пастбищах. — Л.: Колос, 1974. — 168 с.

Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. — М.: Недра, 1986. — 247 с.

Крайнов С.Р., Добровольский Е.В., Матвеева Л.И. и др. Геохимический анализ способности подземных вод седиментационных бассейнов к образованию доломита // Геохимия. — 1986. — № 9. — С. 1285–1302.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Геохимические причины формирования подземных хлоридных рассолов, генерирующих стратиформные полиметаллические рудные формации // Геохимия. — 2005. — № 6. — С. 634–661.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. — М.: Наука, 2004. — 677 с.

Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. — М.: Недра, 1992. — 463 с.

Кульчицкий Л.И., Гольдберг В.М. Влияние минерализации воды на фильтрационные свойства песчано-глинистых пород // Гидрогеологические вопросы подземного захоронения промышленных стоков. — М.: Изд-во ВСЕГИНГЕО, 1969. — С. 6–22.

Лазарев К.Г. О влиянии катионного обмена на химический состав воды при фильтрации её через грунты // Гидрохимические материалы. — 1958. — Т. 33. — С. 151–164.

Лебедев В.И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлоркальциевых вод // Проблемы геохимии. — М.: Изд-во АН СССР, 1965. — С. 237–248.

Лебедев В.И. К седиментационно-диагенетической теории образования хлоридно-кальциевых вод // Вестник ЛГУ. — 1966. — № 6. — С. 26–40.

Лебедева Г.В., Черников К.А. О катагенетических изменениях глинистых пород неокма Центрального Приобья и рассеянного в них органического вещества // Геология нефти и газа. — 1969. — № 9. — С. 23–26.

Маркина Н.К., Цыгуткин С.Г., Чавырь З.А. Гидрогеологические обоснования защиты р. Белой от загрязнения подземным стоком // Моделирование и контроль качества вод: Сб. науч. тр. — Харьков, 1988. — С. 158–162.

Мартынова М.А., Часовникова Е.В. Водные вытяжки как один из методов исследования зоны гипергенеза // Гидрогеология и гидрогеохимия. Л.: Изд-во ЛГИ, 1976. — С. 82–87.

Матвеева Л.А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов // Кора выветривания. — М., 1974. — Вып. 14. — С. 227–239.

Матвеева Л.А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании и гипергенное рудообразование // Кора выветривания и гипергенное рудообразование. — М., 1977. — С. 123–133.

Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. — Минск: Наука и техника, 1989. — 335 с.

Махнач А.А., Стрельцова Г.Д., Шиманович В.М. Изотопное моделирование природы доломитообразующих растворов в верхнедевонских отложениях Припятского грабена и Оршанской впадины // Литасфера. — 2009. — № 1 (30). — С. 115–125.

Мерзляков Г.А. Пермские соленосные бассейны Евразии. — Новосибирск: Наука, 1979. — 142 с.

Милло Ж. Геология глин. — М.: Недра, 1968. — 359 с.

Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. — Л.: Недра, 1985. — 512 с.

Минский Н.А. Формирование нефтеносных пород и миграция нефти. — М., 1975. — 288 с.

Митрофанов В.П. Особенности петрофизических свойств доломитов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2002. — № 8. — С. 47–50.

Морозов В.П. Вторичные изменения карбонатных нефтеносных известняков Волго-Уральской антеклизы // Литосфера. — 2006. — № 3. — С. 141–148.

Морозов В.П. Седиментогенез и постседиментационные изменения карбонатных отложений востока Восточно-Европейской платформы: Автореф. дис. д-ра геол.-мин. наук. — Казань: КГУ, 2009. — 48 с.

Морозов С.Г., Иванова Т.В., Андреев Ю.В. Особенности химического состава и генезис осадочных пород верхнего протерозоя востока Русской плиты // Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. — М.: Наука, 1983. — С. 40–48.

Мосьяков Е.Ф., Мерков Ю.Б. Структурные и фильтрационные изменения глинистых грунтов в шламонакопителях Стерлитамакского содово-цементного комбината // Стратиграфия и корреляция плиоцена и плейстоцена Предуралья. — Уфа: БФАН СССР. 1976. — С. 79–84.

Мун А.И., Бектуров А.Б. Физико-химическое изучение соляных источников месторождения Чуль-Адыр // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1956. Вып. 10. — С. 32–37.

Никаноров А.М., Стародомская А.Г. Идентификация источников нефтяного загрязнения водных объектов // Водные ресурсы. — 2009. — Т. 36, № 2. — С. 175–181.

Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. — М.: Наука, 1989. — 211 с.

Павлов А.Н. Об определении возраста подземных вод с помощью гелий-аргонового метода // Советская геология. — 1970. — № 7. — С. 140–148.

Павлов А.Н., Шемякин В.Н. Опыт геохимической классификации природных вод // Геохимия. — 1967. — № 12. — С. 1482–1488.

Пантелеев И.Я. Об условиях формирования углекислых гидрокарбонатных вод // Труды Лабор. гидрогеол. проблем им. Ф.П. Саваренского. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — Т. 48. — С. 42–54.

Панченко А.С. Направленное изменение катионного состава рассолов соленосных отложений во времени // Изв. вузов. Геология и разведка. — 1966. — № 2. — С. 103–105.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. — М.: Недра, 1972. — 288 с.

Пиккеринг Р.Д. Некоторые эксперименты по выщелачиванию трёх силикатных бескварцевых пород и их значение для познания процессов латеритизации // Геология и минералогия бокситов. — М.: Мир, 1964. — С. 409–438.

Пиннекер Е.В. Проблемы региональной гидрогеологии. — М.: Наука, 1977. — 196 с.

Питьева К.Е. Подземные воды палеозоя Северного Прикаспия. — М.: Изд-во МГУ, 1972. — 312 с.

Плотникова Г.Н. Сероводородные воды СССР. — М.: Наука, 1981. — 132 с.
Подземные воды и эволюция литосферы. — М.: Наука, 1985. — Т. 1. — С. 3–4.

Поливанова А.И. Роль плотности и состава в перемещении растворов (по экспериментальным данным) // Новые данные по геологии, геохимии, подземным водам и полезным ископаемым соленосных бассейнов. — Новосибирск: Наука, 1982. — С. 16–28.

Поляк Б.Г., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопный состав гелия и тепловой поток — геохимический и геофизический аспекты тектогенеза // Геотектоника. — 1979. — № 5. — С. 3–23.

Попов В.Г. Гидрокарбонатно-натриевые и сульфатно-натриевые воды верхнепермских отложений Северо-Западной Башкирии // Гидрохимические материалы. — Л.: Гидрометеиздат, 1972. — Т. 577. — С. 77–86.

Попов В.Г. Формирование подземных вод Северо-Западной Башкирии. — М.: Наука, 1976. — 159 с.

Попов В.Г. Формирование подземных содовых вод Урало-Поволжья // Гидрохимические материалы. — 1979. — Т. 76. — С. 65–75.

Попов В.Г. Закономерности распределения и накопления фтора в подземных водах Южного Предуралья // Геохимия. — 1980. — № 6. — С. 927–934.

Попов В.Г. Гидрогеохимия и гидрогеодинамика Предуралья. — М.: Наука, 1985₁. — 278 с.

Попов В.Г. Формирование сульфатных натриевых вод Волго-Камского артезианского бассейна // Советская геология. — 1985₂. — № 10. — С. 115–124.

Попов В.Г. Роль катионного обмена в формировании рассолов Предуралья // Советская геология. — 1986. — № 9. — С. 112–119.

Попов В.Г. Роль ионообменной адсорбции в формировании содовых вод Волго-Камского бассейна // Советская геология. — 1987. — № 12. — С. 105–112.

Попов В.Г. Генезис хлоркальциевых рассолов Предуралья // Геология нефти и газа. — 1988₁. — № 7. — С. 47–50.

Попов В.Г. К оценке роли процессов доломитизации в формировании хлоридных натриево-кальциевых рассолов Предуралья // Гидрохимические материалы. — 1988₂. — Т. 104. — С. 3–13.

Попов В.Г. О связи хлоркальциевых рассолов с процессами метасоматической доломитизации известняков // Литология и полезные ископаемые. — 1989. — № 4. — С. 97–103.

Попов В.Г. Генезис подземных сульфатных натриевых вод Урало-Поволжья (по данным экспериментальных исследований) // Гидрохимические материалы. — 1990₁. — Т. 107. — С. 30–46.

Попов В.Г. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере // Водные ресурсы. — 1990₂. — № 1. — С. 73–81.

Попов В.Г. Геохимические особенности и возраст рассолов Волго-Уральского бассейна // Отечественная геология. — 1994₁. — № 2. — С. 62–66.

Попов В.Г. Использование гелиевых исследований для выяснения причин засоления подземных вод в нефтедобывающих районах // Водные ресурсы. — 1994₂. — Т. 21, № 1. — С. 728–733.

Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями // Литология и полезные ископаемые. — 2000. — № 4. — С. 413–420.

Попов В.Г. Роль плотностной конвекции в формировании гидрогеохимической зональности артезианских бассейнов // Водные ресурсы. — 2002. — Т. 29, № 4. — С. 433–441.

Попов В.Г. Геохимические особенности и природа инверсии в подземной гидросфере Соликамской впадины // Геохимия. — 2003. — № 6. — С. 641–650.

Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимические последствия ионообменных процессов в седиментационных бассейнах (на примере Волго-Уральского бассейна) // Литология и полезные ископаемые. — 2004. — № 1. — С. 48–59.

Попов В.Г. Роль плотностной конвекции в формировании рассолов в нефтегазовых бассейнах с соленосными формациями // Южно-Российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. — 2006. № 4 (17). — С. 92–94.

Попов В.Г. Формирование хлоркальциевых рассолов Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна // Южно-Российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. — 2007. № 1 (25). — С. 66–68.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеохимия обменно-адсорбционных процессов. — Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1990. — 56 с.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Роль обменно-адсорбционных свойств глинистых пород в метаморфизации подземных вод // Геоэкология. — 1996. — № 1. — С. 85–97.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Исследование процессов смешения подземных вод в природных и техногенно нарушенных условиях // Водные ресурсы. — 1997. — Т. 24, № 6. — С. 655–662.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Происхождение содовых вод Южного Урала и Предуралья // Геологический сборник № 9 / ИГ УНЦ РАН. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2011. — С. 247–261.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., Иванова Е.В. Оценка эколого-гидрогеохимического состояния районов разработки нефтяных месторождений // Водные ресурсы. — 1996. — Т. 23, № 6. — С. 716–722.

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., Тугуши И.И. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере / БНЦ УрО РАН. — Уфа, 1992. — 156 с.

Попов В.Г., Егоров Н.Н. Гелиевые исследования в гидрогеологии. — М.: Наука, 1990. — 168 с.

Попов В.Г., Носарева С.П. Геохимическая зональность и происхождение рассолов Предуралья. — Уфа: Гилем, 2009. — 272 с.

Порошин В.Д. К вопросу формирования высокоминерализованных хлоркальциевых рассолов // Литология и полез. ископаемые. — 1981. — № 9. — С. 55–61.

Посохов Е.В. О роли катионного обмена в формировании химического состава подземных вод // Гидрохимические материалы. — 1963. — Т. 35. — С. 90–93.

Посохов Е.В. Происхождение содовых вод в природе. — Л.: Гидрометеиздат, 1969. — 154 с.

Посохов Е.В. Сульфатные воды в природе. — Л.: Гидрометеиздат, 1972. — 166 с.

Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. — Л.: Недра, 1975. — 208 с.

Посохов Е.В. Формирование хлоридных вод гидросферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1977. — 247 с.

Посохов Е.В. Химическая эволюция гидросферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1981. — 286 с.

Прошляков Б.К. Вторичные изменения терригенных пород — коллекторов нефти и газа. — М.: Недра, 1974. — 232 с.

Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. — 280 с.

Резников А.Н. Определение возраста рассолов и солёных вод кинетико-геохимическим методом // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1989. — № 1. — С. 120–129.

Рекун М.Л. К вопросу о формировании содовых вод // VII Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле»: Материалы докладов. — М.: Изд-во КДУ, 2005. — Т. 4. — С. 144.

Рождественский А.П., Зиняхина И.К. Развитие рельефа Южного Урала в мезозое и кайнозое. — Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1998. — 231 с.

Ронов А.Б. Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ Русской платформы (по данным литолого-геохимических карт) // Типы доломитовых пород и их генезис. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — С. 256–343.

Рыженко Б.Н. Химический состав природных вод и рассолов как результат гидрогеохимических процессов в системе вода — порода — газ // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных учёных. — Томск: Изд-во НТЛ, 2012. — С. 36–48.

Рыцев А.М., Фаткуллин Р.А., Абдрахманов Р.Ф. Мезо-кайнозойские коры выветривания Южного Урала // Геологический сборник № 8 / ИГ УНЦ РАН. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2009. — С. 154–159.

Савченко В.П. К вопросу о геохимии гелия // Природные газы. — 1935. — № 9. — С. 53–109.

Самарина В.С. Гидрогеохимия. — Л.: Изд-во ЛГУ, — 1977. — 290 с.

Самвелов Р.Г. Залежи углеводородов на больших глубинах: особенности размещения и формирования // Геология нефти и газа. — 1995. — № 9. — С. 5–16.

Севастьянов О.М., Севастьянова С.К. Подземные минеральные воды Оренбургского Предураля // Гидрохимия Урала. — Л.: Гидрометеиздат, 1979. — Вып. 6. — С. 19–28.

Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиянгиров П.С. Грунтоведение. — М.: Изд-во МГУ, 1971. — 596 с.

Сергеев Е.М., Осипов В.И., Трофимов В.Г. Взаимодействие твёрдого и жидкого компонентов и динамика свойств грунтов // Подземные воды и эволюция гидросферы. — М: Наука, 1985. — Т. 1. — С. 187–206.

Скабаланович И.А. Гидрогеологические расчёты по динамике подземных вод. — М.: Госгортехиздат, 1960. — 408 с.

Смирнов С.И. Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. — М.: Наука, 1971. — 104 с.

Соколов М.Н. Горные растворы верхнепермских отложений Приказанского района // Гидрогеология и геотектоника Среднего Поволжья и Енисейского края. — Казань, 1972. — С. 3–24.

Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты. — М.: Мир, 1988. — 480 с.

Спиро Н.С., Грамберг И.С., Вовк Ц.Л. Состав поглощённых оснований глинистых пород и его связь с фациальными условиями осадкообразования // Докл. АН СССР. — 1955. — № 4. — С. 800–802.

Станкевич Е.Ф. Изучение подземных содовых вод в связи с оценкой содоносности // Нерудные ископаемые. — Казань, 1974. — С. 12–27. — (Тр. ВНИИгеолнеруд; Вып. 34).

Старова Н.В., Абдрахманов Р.Ф., Борисова Н.А. и др. Проблемы экологии: Принципы их решения на примере Южного Урала. — М.: Наука, 2003. — 287 с.

Степанов В.М. Введение в структурную гидрогеологию. — М.: Недра, 1989. — 229 с.

Страхов Н.М. Развитие литогенетических идей в России и СССР. — М.: Наука, 1971. — 622 с.

Стуруа И.Н. К вопросу формирования хлоридных кальциевых вод // ДАН СССР. — 1974. — Т. 215, № 3. — С. 701–703.

Сулин В.А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. — Л.: Гостоптехиздат, 1946. — 96 с.

Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. — М.: Изд-во АН СССР, 1948. — 106 с.

Сюндюков А.З. Литология, фации и нефтегазоносность карбонатных отложений Западной Башкирии. — М.: Наука, 1975. — 174 с.

Тагеева Н.В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щёлочноземельно-натриевых рассолов // Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — С. 99–121.

Тагеева Н.В. Вода в морских осадках при их диагенезе // ДАН СССР. — 1960. — Т. 134, № 4. — С. 917–919.

Тихомирова М.М., Тагеева Н.В. Экспериментальное геохимическое изучение формирование типов подземных вод // Тр. Лаборатории гидрогеол. проблем им. Ф.П. Саваренского. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — Т. 16. — С. 216–284.

Тугуши И.Н. Особенности формирования солянощелочных минеральных вод на примере месторождений Дзау, Зваре и Важас-Цкаро: Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. — Тбилиси: ГПИ, 1970. — 21 с.

Тугуши И.Н. Методика и некоторые результаты физико-химического моделирования в системе порода — вода — углекислота // Подземные воды и эволюция литосферы. — М.: Наука, 1985₁. — Т. 2. — С. 339–342.

Тугуши И.Н. Особенности формирования химического состава и режима минеральных вод Боржомского месторождения и гипергенного изменения

вмещающих пород // Подземные воды и эволюция литосферы. — М.: Наука, 1985₂. — Т. 2. — С. 151–155.

Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. — М.: Наука, 1987. — 335 с.

Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. — М.: Мир, 1981. — 436 с.

Фёдоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность; ретроспектива и перспективы. — М.: Наука, 1993. — 266 с.

Фивег М.П. О длительности накопления соляных толщ // Тр. ВНИИГалургии. — 1954. — Вып. 29. — С. 341–350.

Формирование химического состава подземных вод на примере Молдавского артезианского бассейна / *Отв. ред. В.С. Самарина, П.И. Иванов.* — М.: Наука, 1979. — 211 с.

Ходьков А.Е., Валукоис Г.Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. — 216 с.

Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья) // Тр. ГИН АН СССР. — 1983. — Вып. 372. — 152 с.

Церивадзе Н.В. Некоторые данные изучения водных вытяжек из осадочных пород Боржомского района // Сообщ. АН ГССР. — 1959. — Т. XXIII, № 4. — С. 421–426.

Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. — М.: Наука, 1973. — 203 с.

Черняев А.М. и др. Экспериментальные исследования влияния горных пород на формирование химического состава природных вод // Тез. докл. 9-го совещ. по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. — Иркутск — Петропавловск-Камчатский, 1979. — С. 21.

Шварцев С.Л. Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа (в связи с формированием последних) // Геология и геофизика. — 1973. — № 6. — С. 23–30.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Недра, 1998. — 367 с.

Шварцев С.Л. Химический состав и изотопы стронция рассолов Тунгусского бассейна в связи с проблемой их формирования // Геохимия. — 2000. — № 11. — С. 1170–1184.

Шебеста А.А. Исследование процессов взаимодействия подземных вод с горными породами при высоких температурах (в связи с извлечением геотермальной энергии): Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. — Л., 1985. — 21 с.

Шенькман Б.М. Катионный обмен в системе вода — порода в Ангаро-Ленском артезианском бассейне // Подземные воды и эволюция литосферы. — М.: Наука, 1985. — Т. 2. — С. 348–351.

Шишкина О.В. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках // ДАН СССР. — 1955. — Т. 105, № 6. — С. 1289–1292.

Щукарев С.А., Косман О.М. К теории материковых солевых озёр // Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей. — М.: Биомедгиз, 1937. — С. 176.

Щукарев С.А., Толмачёва С.А. Коллоидно-химическая теория солевых озёр // Журнал Русского физико-хим. об-ва. — 1930. — Т. 62, Вып. 4. — С. 777–816.

Яхимович В.Л., Немкова В.К., Вербицкая Н.П. и др. Антропоген Южного Урала. — М.: Наука, 1965. — 268 с.

Atterson R.J., Kinsman D.J. Formation of diagenetic dolomite in coastal sabkha along Arabian (Persian) Gulf // Bull. AAPG. — 1982. — Vol. 66. — P. 28–43.

Behrens E.W., Land L.S. Subtidal Holocene dolomite, Baffin Bay, Texas // J. Sediment. Petrol. — 1972. — Vol. 42. — P. 155–161.

Boles J.R., Franks S.G. Clay diagenesis in Wlcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation // J. Sed. Petrol. — 1979. — Vol. 49, N 1. — P. 55–70.

Burst J.F. Postbiagenetic clay-mineral environmental relationship in the gulf coast. Eocene // Proc. Natl. Conf. «Clay and clay minerals». — 1969. — Vol. 6. — P. 411.

Busenberg E., Klemency C.V. The dissolution kinetics of feldspars at 26 °C and 1 atm CO₂ partial pressure // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1976. — N 40. — P. 41–49.

Carballo J.D., Land L.S., Muser D.T. Holocene dolomitization of supratidal sediments by active tidal pumping, Sugarloaf Key, Florida // J. Sediment. Petrol. — 1987. — Vol. 57. — P. 153–165.

Deelman J.C. Dolomite formation: Why thermodynamics failed // N. Jb. Miner. Abh. — 1981. — Vol. 141, N 1. — P. 30–58.

Folk R.L., Land L.C. Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite // Bull. AAPG. — 1975. — Vol. 59. — P. 60–68.

Helgeson H.C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1971. — N 35. — P. 421–469.

Hiltabrand R.R. Experimental diagenesis of argillaceous sediments (abs.) // Dissert. Abs. sec. B. — 1970. — Vol. 31, N 4. — P. 70–185.

Kocurko M.J. Dolomitization by spray-zone brine seepage, San Andres, Columbia // J. Sediment. Petrol. — 1979. — Vol. 49, N 1. — P. 209–214.

Kozary M.T., Dunlap Y.C., Humphray W.E. Incidence of Saline Deposits in Geologic Time // Saline Deposits. — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. — 1968. — Vol. 88. — P. 43–57.

Luce R.W., Bartlett R.W., Parks G.A. Dissolution kinetics of magnesium silicates // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1972. — N 36. — P. 35–50.

McKenzie J.A. Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi: A stable isotope study // J. Geology. — 1981. — Vol. 89. — P. 185–198.

Mullins H.T., Wise S.W., Land L.S. et al. Authigenic dolomite in Bahamian slope sediment // *Geology*. — 1985. — Vol. 13. — P. 292–295.

van Olphen H. Clay colloid chemistry. — 2-nd ed. — New York: Wiley-Interscience, 1977. — 318 p.

Perry E., Hower J. Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments // *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* — 1972. — Vol. 56, N 10. — P. 2013–2021.

Powers M.C. Adjustment of clays to chemical change and the concept of equivalence level // *Proc. Natl. Conf. «Clay and clay minerals»*. — 1959. — Vol. 6. — P. 309–326.

Powers M.C. Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration // *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* — 1967. — Vol. 51, N 7. — P. 1240–1254.

Saller A.H. Petrological and geochemical constraints on the origin of subsurface dolomite: An example of dolomitization by normal seawater, Enewetak Atoll // *Geology*. — 1984. — Vol. 12. — P. 217–220.

Sears S.O., Lucia F.J. Dolomitization of northern Michigan Niagara reefs by brine refluxion and freshwater / sea-water mixing // *Soc. Econ. Paleontol. and Miner. Spec. Publ.* — 1980. — N 28. — P. 218–235.

Wollast R. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta*. — 1967. — N 31. — P. 635–648.

Краткие сведения об авторах

Попов Владимир Георгиевич

Ведущий научный сотрудник Института геологии Уфимского научного центра РАН, профессор Южно-Российского государственного технического университета (НПИ), доктор геолого-минералогических наук, академик РАЕН, Международный Соросовский профессор. Известен как специалист в области региональной и нефтяной гидрогеологии, генетической гидрогеохимии и гидроминеральных ресурсов. Проводил многолетние гидрогеологические исследования на Южном Урале, Центральном Кавказе, в Предуралье, и других регионах Восточно-Европейской, Скифской и Западно-Сибирской платформ. Внёс весомый вклад в разработку теоретических основ гелиевого метода в гидрогеологии, ионообменной концепции взаимодействия в системе «вода — порода», процессов концентрационной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями, формирования конденсатогенных вод и др. Первооткрыватель ряда месторождений минеральных вод в Предуралье. Автор более 300 научных работ, в том числе 15 монографий и 50 статей в центральных журналах.

Абдрахманов Рафил Фазылович

Доктор геолого-минералогических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ и РБ, заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии Института геологии Уфимского научного центра РАН. Область исследований: изучение гидрогеодинамической и газогидрогеохимической структуры верхней части подземной гидросферы Южного Урала и Предуралья, закономерностей размещения и формирования пресных и минеральных лечебных вод, прогнозное моделирование качества подземных вод в районах деятельности нефтедобывающих, агропромышленных и др. предприятий, охрана поверхностных и подземных вод от загрязнения и истощения. Автор открытия нескольких месторождений минеральных лечебных вод Башкортостана. Им опубликовано свыше 370 научных работ, в том числе 16 монографий, 35 статей в центральных журналах и несколько региональных энциклопедий.

Brief Information about the Authors

Vladimir G. Popov

The leading researcher of the Institute of Geology (Ufa Research Centre, RAS), Professor of the South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Doctor of Science in Geology and Mineralogy, Full Member of the Russian Academy of Natural Sciences and Soros International Professor, Vladimir Popov is known as a specialist in regional and petroleum hydrogeology, genetic aqueous geochemistry and hydromineral resources. He carried out long-term hydrogeological studies in the South Urals, Central Caucasus, Pre-Urals and other regions of the East European, Scythian и West Siberian Plates. Professor Popov has made a very large contribution to the development of theoretical principles of the helium method in hydrogeology, ion-exchange interaction concept in water-rock systems, concentration-driven convection processes in sedimentary basins containing halogenous formations, generation of condensation waters, etc., and was the first to discover a number of mineral water accumulations in the Pre-Urals. He has written more than 300 scientific publications, including 15 monographs and 50 articles in central journals.

Rafil F. Abdrakhmanov

Professor Abdrakhmanov has the highest doctoral degree in geology and mineralogy and is the Honoured Science Worker of the Russian Federation and the Republic of Bashkortostan. He serves as the Head of the Laboratory of Hydrogeology and Geoecology in the Institute of Geology (Ufa Research Centre, RAS). His special interests are in studying hydrogeodynamic and gas-aqueous geochemical structures of the upper part of the subsurface hydrosphere in the South Urals and the Pre-Urals, regularities in the occurrence and generation of fresh and mineral curative waters, prognostic modelling of groundwater quality in the vicinity of oil producing, agro-industrial and other enterprises, surface and subsurface water protection against pollution and degradation. He discovered several mineral curative water accumulations in Bashkortostan. Professor Abdrakhmanov is the author of more than 370 scientific publications, including 16 monographs, 35 articles in central journals and a number of regional encyclopaedias.

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Основные теоретические положения обменно-адсорбционной концепции в гидрогеохимии	13
1.1. Структура глинистых минералов	13
1.2. Двойной электрический слой	23
1.3. Обменно-адсорбционные свойства пород. Кинетика процессов.....	26
Глава 2. Обменно-адсорбционные процессы в формировании содовых вод	38
2.1. Общие положения	38
2.2. Формирование содовых вод Волго-Уральского бассейна.....	41
2.2.1. Распространение и геохимия содовых вод. Основные концепции содообразования	41
2.2.2. Экспериментальные исследования и физико-химическое моделирование. Обсуждение результатов	58
2.3. Формирование углекислых содовых вод Кавказа	74
2.3.1. Методика экспериментальных исследований	75
2.3.2. Общие закономерности накопления соды в углекислой среде	78
2.3.3. Ионообменная метаморфизация хлоридных вод месторождений Дзау и Зваре.....	90
2.3.4. Обменная адсорбция как фактор формирования состава и режима вод месторождения Боржоми.....	101
Глава 3. Обменно-адсорбционные процессы в формировании сульфатных натриевых вод	122
3.1. Сульфатные натриевые воды Волго-Уральского бассейна	122
3.1.1. Литолого-гидрогеохимические особенности. Основные процессы образования сульфатных натриевых вод.....	122
3.1.2. Кинетика и гидрогеохимические последствия ионообменной адсорбции в терригенных сульфатизированных породах	137
3.2. Обменно-адсорбционная природа сульфатных натриевых вод Кавказа	143
Глава 4. Обменно-адсорбционные процессы в метаморфизации хлоридных рассолов	147
4.1. Классификация рассолов по геохимическим особенностям и условиям залегания	147
4.2. Основные концепции происхождения рассолов и солёных вод седиментационных бассейнов	158

4.3. Седиментационно-эпигенетическая концепция формирования рассолов.....	167
4.4. Обменно-адсорбционные свойства глубокозалегающих пород. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение ...	172
Глава 5. Обменно-адсорбционные взаимодействия в зоне катагенеза	186
5.1. Основные положения обменно-адсорбционной концепции формирования рассолов.....	186
5.2. Роль процессов галогенеза, плотностной конвекции и доломитизации в формировании хлоркальциевых рассолов	201
5.2.1. Литолого-фациальные и гидрохимические условия региона.....	201
5.2.2. Процессы плотностной конвекции маточной рапы пермского солеродного бассейна.....	207
5.2.3. Возраст рассолов	216
5.2.4. Литолого-гидрогеохимические последствия процессов метасоматической доломитизации	224
Глава 6. Гидролитические процессы в зоне гипергенеза Южного Урала...	234
6.1. Региональная гидрогеохимия Центрально-Уральского поднятия...	234
6.2. Кинетика гидролитических процессов	250
6.3. Происхождение содовых вод Урала.....	256
Глава 7. Ионно-солевой комплекс пород и техногенез	263
7.1. Водорастворимые соли и поглощённый комплекс глинистых осадков в естественных условиях	263
7.1.1. Платформенная область Южного и Среднего Предуралья ...	263
7.1.2. Горно-складчатая область Южного Урала.....	271
7.2. Техногенная трансформация обменно-адсорбционных свойств глинистых пород.....	279
7.2.1. Районы нефтяных месторождений Предуралья	279
7.2.2. Район функционирования химического производства в Южном Предуралье	291
7.2.3. Районы рудных месторождений Южного Урала	294
7.2.4. Урбанизированные агломерации	302
7.2.5. Агропромышленные комплексы	308
Заключение. Вертикальная зональность ионообменных процессов в под- земной гидросфере.....	313
Summary	328
Литература	336
Краткие сведения об авторах	350
Brief Information about the Authors	351

Contents

Introduction	4
Chapter 1. Basic Theoretical Principles of the Ion Exchange and Adsorption	
Concept in Hydrogeochemistry	13
1.1. Clay Mineral Structures.....	13
1.2. Electric Double Layer.....	23
1.3. Rock Ion Exchange and Adsorption Properties. Kinetics of the Processes.....	26
Chapter 2. Ion Exchange and Adsorption Processes in the Formation of Carbonated Soda Waters	38
2.1. General Principles.....	38
2.2. Formation of Soda Waters in the Volga-Ural Basin.....	41
2.2.1. Distribution and Geochemistry of Soda Waters. Basic Concepts on the Formation of Soda Waters.....	41
2.2.2. Experimental Studies and Physicochemical Simulation. Results and Discussion.....	58
2.3. Formation of Acidulated Soda Waters in the Caucasus.....	74
2.3.1. Experimental Procedures.....	75
2.3.2. General Regularities of Soda Accumulation in Acidic Medium.....	78
2.3.3. Ion Exchange Metamorphization of Chloride Waters in the Dzau and Zvare Deposits.....	90
2.3.4. Ion Exchange Adsorption as a Factor of Water Composition and Regime Formation in the Borjomi Deposit.....	101
Chapter 3. Ion Exchange and Adsorption Processes in the Formation of Sodium Sulfate Waters	122
3.1. Sodium Sulphate Waters of the Volga-Ural Basin.....	122
3.1.1. Lithogeochemical Properties. Main Processes in the Formation of Sodium Sulphate Waters.....	122
3.1.2. Kinetics and Hydrogeochemical Aftereffects of Ion Exchange Adsorption in Terrigenous Sulphated Rocks.....	137
3.2. Ion Exchange and Adsorption Nature of Sodium Sulphate Waters in the Caucasus.....	143
Chapter 4. Ion Exchange and Adsorption Processes in Chloride Brine Metamorphization	147
4.1. Classification of Brines by Their Peculiar Geochemical Characteristics and Types of Occurrence.....	147
4.2. Basic Concepts on the Origin of Brines and Salt Waters in Sedimentary Basins.....	158

4.3. The Sedimentary-Epigenetic Theory on the Formation of Brines	167
4.4. Ion Exchange and Adsorption Properties of Deep-Seated Rocks. Experimental Results and Discussion	172
Chapter 5. Ion Exchange and Adsorption Interactions in the Zone of Catagenesis	186
5.1. Basic Principles of Ion Exchange and Adsorption Concepts on the Formation of Brines	186
5.2. The Role of Halogenesis, Density Convection and Dolomitization Processes in the Formation of Calcium Chloride Brines in the Volga- Ural Basin.....	201
5.2.1. Regional Lithofacial and Aqueous Geochemical Conditions...	201
5.2.2. Density Convection Processes in Parent Brine of the Permian Halogenic Basin	207
5.2.3. Age of Brines	216
5.2.4. Lithic and Hydrogeochemical Aftereffects of Metasomatic Dolomitization Processes	224
Chapter 6. Hydrolytic Processes in the Zone of Hypergenesis of the South Urals	234
6.1. Regional Aqueous Geochemistry of the Central Urals Uplift	234
6.2. Kinetics of Hydrolytic Processes	250
6.3. Origin of Natural Sodium Waters	256
Chapter 7. Ion Saline Rock Complex and Technogenesis.....	263
7.1. Water Soluble Salts and Adsorbed Complex of Clay Sediments under Natural Conditions	263
7.1.1. Platform Areas of the South and Central Pre-Urals.....	263
7.1.2. Fold Mountain Areas of the South Urals.....	271
7.2. Industrial Transformation of Ion-Exchange and Adsorption Properties in Clay Rocks.....	279
7.2.1. Oil Production Areas in the Pre-Urals	279
7.2.2. Chemical Production Area in the South Pre-Urals.....	291
7.2.3. Ore Mining Areas in the South Urals.....	294
7.2.4. Urban Agglomerations	302
7.2.5. Agro-Industrial Complexes	308
Conclusion: Vertical Zonation of Ion-Exchange Processes in the Subsurface Hydrosphere	313
Summary	328
References	336
Краткие сведения об авторах	350
Brief Information about the Authors	351

Научное издание

**Попов Владимир Георгиевич
Абдрахманов Рафил Фазылович**

ИОНООБМЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ В ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ

Рекомендовано к изданию
Ученым советом Института геологии
Уфимского научного центра РАН

Подписано в печать.
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура «Ньютон».
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. .
Тираж 300 экз. Заказ .

Издательство «Гилем» НИК Башкирская энциклопедия.
450006 г. Уфа, ул. Революционная, 55. Тел.: (347)250-06-72.

Отпеч. в тип. ООО РА «Информреклама». 450078 г. Уфа, ул. Ветошникова, 97.
Тел.: (347) 25-33-777. E-mail: informreklama@ufanet.ru, <http://www.inforek.ru>