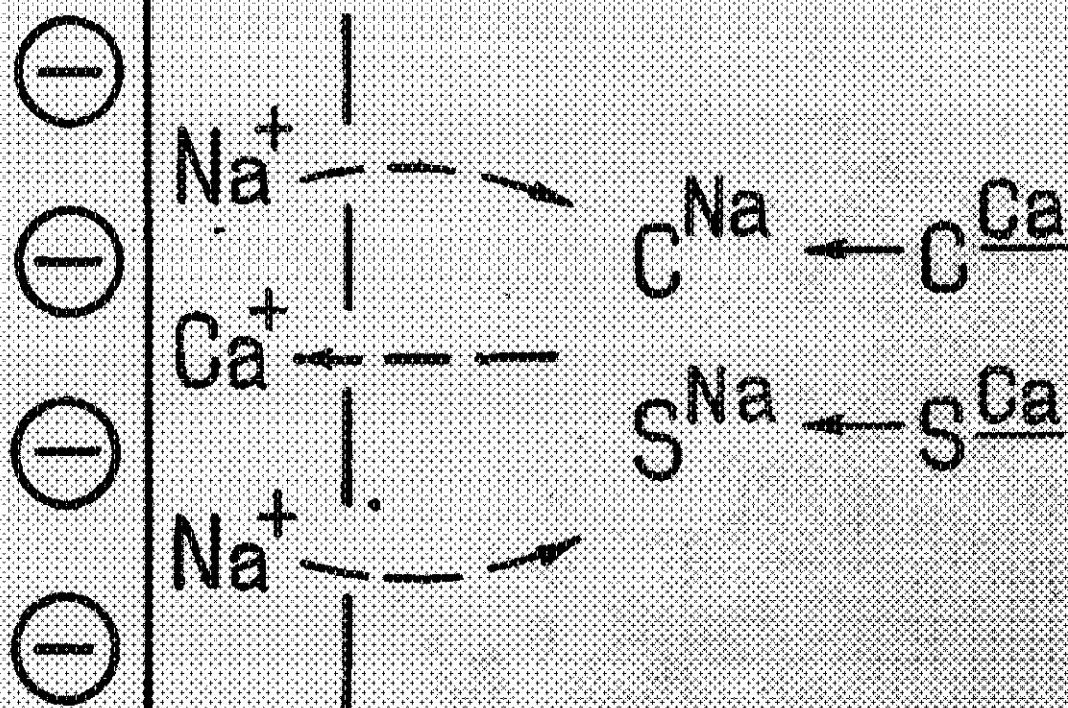


БАШКИРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

В. Г. ИГОРОВ, Р. Ф. АБДРАХМАНОВ, Н. Н. ТУГУШИ

# ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ



БАШКИРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

В. Г. ПОПОВ, Р. Ф. АБДРАХМАНОВ, И. Н. ТУГУШИ

# ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

Уфа—1992

**Попов В. Г., Абдрахманов Р. Ф., Тугуши И. Н. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере / БНЦ УрО РАН Уфа, 1992, 156 с**

**ISBN 5-7691-0047-8**

В монографии рассмотрены основные теоретические положения ионообменной концепции в гидрогеохимии. На базе натурных и экспериментальных литолого-гидрогеохимических исследований выдвинут ряд принципиальных положений, касающихся кинетики обменно-адсорбционных процессов и их роли в формировании отдельных геохимических типов подземных вод. Показана направленность и геохимическая значимость катионного обмена между твердой и жидкой фазами в зонах гипергенеза и катагенеза седиментационных бассейнов. Освещена специфика обменно-адсорбционных явлений в системе вода—порода в техногенно нарушенных условиях.  
Табл. 32, Ил. 44 Библиогр. 93 назв.

The book deals with the main theoretical aspects in ion-exchange concept of hydrogeochemistry. On the basis of field and experimental litho-hydrogeochemical investigations a number of principal points is suggested as for kinetics in exchange-adsorption processes and their role in the formation of some geochemical types of underground waters. There are also shown both trend and geochemical significance of cation exchange between solid and liquid phases in the hypergenic and catagenic zones of sedimentary basins. Some specific exchange-adsorption phenomena are considered in the water—rock system under technogenous distabilized conditions.

**Ответственный редактор докт геол. минер. наук,  
чл. корр. АЕН РФ В. М. ШВЕЦ**

**Рецензенты**

**докт. геол. минер. наук А. П. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ  
канд. геол.-минер. наук В. А. ВАСИЛЬЧЕНКО**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В гидрогеохимии обменно-адсорбционные явления по своему механизму и характеру воздействия на состав подземных вод занимают особое место. В соответствии с классификацией процессов формирования химического состава подземных вод [Пиннекер, 1977] они, наряду с окислительно-восстановительными, биохимическими реакциями и радиоактивным распадом, относятся к категории гидрогеохимических процессов, состоящих из поглощения и воспроизводство растворенного вещества.

В настоящее время результаты изучения обменно-адсорбционных свойств почво-грунтов и горных пород используются в различных областях наук о Земле (почвоведении, гидрогеологии, инженерной геологии, геохимии, литологии и др.). Современные исследования ионообменных взаимодействий между твердой и жидкой фазами в значительной степени базируются на разработках почвоведов К. К. Гедройца, Г. Вигнера и С. Матсона, рассмотревших проблему обменной адсорбции с позиций физической и коллоидной химии. Особо важное значение имеют выдающиеся по широте постановки проблемы и аргументированности выводов труды русского ученого академика К. К. Гедройца [1975], создавшего в двадцатых-тридцатых годах нынешнего столетия учение о поглотительной способности почв.

Естественно, что в работах почвоведов основное внимание было уделено оценке влияния адсорбционных процессов на физико-химическое состояние и плодородие почвенного слоя. Природные водные растворы (почвенные, тем более грунтовые и артезианские) в силу специфики исследований, как правило, оставались вне поля их зрения.

Подобная ситуация сложилась и в области грунтоведения, где глины и глинистые минералы изучались главным образом с целью выяснения особенностей формирования их инженерно-геологических свойств. В этом отношении заслуживают внимания исследования И. В. Попова, посвященные процессам микроагрегации глинистых минералов, влиянию компонентов поглощенного комплекса глинистых грунтов на их физические и физико-химические

показатели. 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, образование двойного электрического слоя, ионного обмена.

Проблема метаморфизации различных геохимических и генетических типов подземных вод зон гипергенеза и катагенеза за счет обменно-адсорбционных процессов анализировалась многими отечественными и зарубежными специалистами. Первые работы в этом направлении были посвящены метаморфизации в плазах морских и озерных вод [Шукарев, Толмачева, 1930; Шукарев, Космап, 1937; Тагеева, 1960; Шинкина, 1955], формированию почвенных и грунтовых растворов на орошаемых массивах [Ковда, 1946; и др.]. Роль катионного обмена в формировании состава подземных вод экспериментально изучалась М. Г. Валяшко [1952], А. Н. Бунесевым [1956], Н. В. Тагеевой [1955], М. М. Тихомировой и Н. В. Тагеевой [1958], А. И. Силиным-Бекчуриным [1956], К. Г. Лазаревым [1958], И. Я. Пинтелевым [1962] и др.

Особый интерес представляют теоретические и экспериментальные исследования А. Н. Бунсева, касающиеся метаморфизации морских вод в ходе терригенного осадконакопления. 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. Бунсев обосновал пути образования содовых, глауберовых и хлоркальциевых вод за счет ионообменных процессов, протекающих в глинистых мелкодисперсных породах. Была показана зависимость состава обменных катионов, фиксированных в глинах, от гидрогеохимических условий седиментогенеза. Это положение в дальнейшем было использовано сотрудниками Института геологии Арктики АН СССР для разработки метода палеогидрогеохимических реконструкций по составу поглощенных глинами оснований [Спиро, Грамберг, Вовк, 1955; Грамберг, 1973].

Идеи К. К. Гедройца и его последователей С. А. Шукарева, А. Н. Бунсева были применены для объяснения формирования состава не только относительно маломинерализованных вод зоны гипергенеза, но и высококонцентрированных рассолов, залегающих в глубокопогруженных частях седиментационных бассейнов. В частности, широкое признание и развитие они получили в нефтяной гидрогеологии (В. А. Сулиц, М. А. Гатальский, В. А. Кротова, Е. А. Барс, А. И. Козин, Г. И. Якобсон и др.). Коллоидно-химическим ионообменным реакциям отводилась главная роль в образовании рассолов хлоркальциевого типа, имеющих региональное развитие в нижних частях осадочного чехла древних платформ.

В последние десятилетия различные аспекты проблемы катионно-обменных взаимодействий в подземной гидросфере обсуждались в целом ряде монографий, посвященных формированию ионно-солевого состава подземных вод [Посохов, 1969, 1972, 1975, 1977 и др.; Самарина, 1977; Крайнов, Швец, 1980; Ходьков, Валуковис, 1968; Дуров, 1961; Пиннекер, 1977; и др.], специальных статей [Посохов, 1963; Капченко, 1972; Лебедев, 1965; и др.], в многочисленных публикациях по региональной гидрогеологии, геохимии минеральных лечебных и промышленных вод, нефтегазопонсковой гидрогеохимии и пр.

Следует отметить, что в преобладающем большинстве работ экспериментальное изучение структуры и поглощенного комплекса глинистых минералов и тем более физико-химическое моделирование обменно-адсорбционных процессов в системе вода—порода, к сожалению, не проводилось. Лишь в немногих из них дан литолого-гидрогеохимический анализ ионного обмена на экспериментальном уровне. К числу последних относятся исследования В. С. Самариной с соавторами [Формирование..., 1979], И. Н. Тугуши [1970, 1985а, 1985б и др.], В. Г. Попова [1985а, 1985б, 1986, 1987, 1990 и др.], В. Г. Попова, Р. Ф. Абдрахманова [1990], Б. М. Шенькмана [1985] и некоторых других.

Очевидно, что привлечение без опытной проверки обменной адсорбции для объяснения генезиса подземных вод того или иного региона или, напротив, отрицание гидрогеохимической роли ее не могут считаться достаточно аргументированными и являются в значительной мере умозрительными.

В результате, несмотря на довольно длительную историю исследований обменно-адсорбционных процессов, проблемы их кинетики и гидрогеохимических последствий в различных условиях седиментационных бассейнов еще далеки от своего окончательного решения и служат предметом дискуссий в современной генетической гидрогеохимии. Это, в первую очередь, связано, как указывалось, с ограниченным объемом целенаправленных экспериментальных литолого-гидрогеохимических исследований, а также с недостаточной увязкой их результатов с геологическими и гидрогеологическими данными. Существующий в настоящее время разрыв между литологическими исследованиями и исследованиями в области формирования химического состава подземных вод, как справедливо подчеркивалось на Всесоюзной конференции «Подземные воды и эволюция литосферы», отрицательно сказывается на развитии обоих этих направлений наук о Земле [Подземные..., 1985].

В настоящей работе главное внимание уделено обсуждению вопросов, касающихся кинетики обменно-адсорбционных процессов и оценки их роли в формировании гидрокарбонатных натриевых, сульфатных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых вод.

Важно подчеркнуть, что именно по поводу происхождения названных геохимических типов природных растворов, пользующихся

широким распространением в седиментационных бассейнах, развернулась дискуссия среди гидрогеохимиков и гидрогеологов. В известной степени условно эти воды могут быть названы вторичными. В природной обстановке они, как правило, не могут возникнуть путем прямого растворения и выщелачивания соответствующих солей вследствие их крайне редкой встречаемости в осадочных породах. Это обстоятельство заставляло исследователей на протяжении вот уже 60-ти лет привлекать все новые и новые гипотезы для объяснения генезиса вод содового, глауберового и хлоркальциевого типов. Несомненно, что подобная ситуация является следствием сложности проблемы, лежащей на стыке таких дисциплин, как литология, гидрогеология и геохимия.

Основным объектом исследований явился Волго-Уральский бассейн — одна из наиболее крупных гидрогеологических структур Восточно-Европейской платформы, — отличающийся исключительным разнообразием гидрогеохимических условий. В его пределах терригенные глинистые породы, служащие главным носителем обменно-адсорбционных свойств, развиты в широком интервале глубин и принадлежат различным стратиграфическим подразделениям (от кайнозоя до позднего протерозоя включительно). На фактическом материале 20-летних исследований бассейна, полученном авторами, с позиции катионно-обменной концентрации рассматривается происхождение кислородно-азотных маломинерализованных гидрокарбонатных натриевых и высокоминерализованных сульфатных натриевых вод, а также крепких азотно-металловых рассолов хлоркальциевого типа.

Значительное место в работе уделено оценке роли катионного обмена в формировании углекислых содовых вод. Эта проблема обсуждается на гидрогеохимическом материале по месторождениям минеральных вод Кавказа (Боржом, Дзау, Зварс, Ваджасцаро).

Особо рассматриваются гидрогеохимические особенности протекания обменно-адсорбционных процессов между твердой и жидкой фазами в техногенно нарушенных условиях Предуралья.

В работе помимо химических анализов подземных вод и поровых растворов использованы результаты термического и рентгеноструктурного изучения пород, исследования их поглощенного комплекса, физико-химического моделирования в системе вода—порода. Вопросы, касающиеся методики выполненных работ, мы сочли нужным рассмотреть далее в соответствующих разделах работы.

Систематизация подземных вод по химическому составу произведена на базе классификации О. А. Алекина [1970] с дополнением Е. В. Посохова [1975], согласно которой выделены четыре типа вод с соотношениями: I— $r\text{HCO}_3^- > r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$  (гидрокарбонатный натриевый тип В. А. Сулина [1948]; II— $r\text{HCO}_3^- < r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$  (сульфатный натриевый тип); IIIa— $r\text{Cl}^- < r\text{Na}^+ + r\text{Mg}^{2+}$  (хлормагнелиевый тип); IIIб— $r\text{Cl}^- > r\text{Na}^+ + r\text{Mg}^{2+}$  (хлоркальциевый

тип). Наименование водам дано по преобладающим (свыше 20 % экв) анионам и катионам в порядке их возрастания.

Монография написана авторским коллективом, представляющим Новочеркасский политехнический институт (В.Г. Попов), Институт геологии БНЦ Уральского отделения РАН (Р. Ф. Абдрахманов) и Грузинский технический университет (И. Н. Тугуши). Мы глубоко признательны доктору геолого-минералогических наук, чл.-корр. АЕН РФ В. М. Швецу, взявшему на себя труд по ее редактированию.



## ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ КОНЦЕПЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

### Структура глинистых минералов

Глины являются сложными многокомпонентными высокодисперсными системами, имеющими различную фациально-формационную принадлежность. Это наиболее распространенные среди осадочных образований породы, слагающие 65—80% разреза седиментационных бассейнов. Входящие в их состав глинистые минералы относятся преимущественно к слоистым и слоисто-цепочечным силикатам алюминия, магния и железа. Основными элементами структуры глинистых минералов служат кремнекислородные тетраэдры и алюминий- или магний-кислородно-гидроксильные октаэдры. Первые состоят из расположенного в центре атома кремния (нередко замещенного алюминием или железом) и четырех атомов кислорода, находящихся в вершинах тетраэдра. В октаэдрах ионы алюминия, магния или железа окружены шестью ионами кислорода или гидроксидов.

В зависимости от характера элементарных структурных слоев глинистые минералы подразделяются на семейства. Наиболее простое строение имеют одноэтажные слои типа 0:1, состоящие из октаэдрической сетки, присущей гиббиту ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ) и бруситу ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ). Большинство же минералов глин представлено различными сочетаниями тетраэдрической и октаэдрической сеток, образующими двух-, трех- и четырехэтажные слои типа 1:1, 2:1 и 2:1+0:1 (2:2), а также смешанослойные образования, состоящие из нескольких разнотипных слоев.

В составе двухэтажных (1:1) минералов, структурный слой которых составлен из тетраэдрической и октаэдрической сеток, выделяются две группы: каолинита-серпентина (к ней относятся собственно каолинит, а также диккит и накрит) и галлуазита (гидро- и метагаллуазит). Из них в терригенных породах наиболее широко распространен каолинит ( $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), имеющий

жесткую кристаллическую решетку с небольшим межслоевым расстоянием (около 0,7 нм) и количеством межслоевой воды. Ему не свойственны явления изоморфизма и внутрикристаллического набухания.

Удельная поверхность каолинита, являющаяся одним из показателей емкостных свойств поглощенного комплекса (ПК), в соответствии с дисперсностью слагающих частиц изменяется в пределах 10—20 м<sup>2</sup>/г. У галлуазита она составляет 35—70 м<sup>2</sup>/г.

К семейству трехэтажных (2:1) минералов со структурным слоем, представленным двумя тетраэдрическими и одной октаэдрической сетками, принадлежат минералы группы монтмориллонита, вермикулита и гидрослюд. Минералы группы монтмориллонита (сметита), помимо монтмориллонита ( $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), представлены бейделлитом, нонтронитом, сапонитом, соконитом, гекторитом, пиррофиллитом, тальком и др. Вермикулиты отличаются неустойчивостью и в зоне гипергенеза трансформируются в монтмориллонит.

Характерной особенностью монтмориллонита служит присутствие в кристаллической решетке оснований, в частности, магния, изоморфно замещающих кремний и алюминий. Он обладает свойством внутрикристаллического набухания, в результате чего межплоскостное расстояние изменяется в широких пределах (от единиц до 15—20 нм). Межслоевое пространство минерала заполнено молекулами воды и обменными ионами. Среди последних главную роль играют натрий и кальций, определяющие формирование натрий- и кальций-монтмориллонитов.

Среди глинистых минералов монтмориллонит имеет наиболее высокую дисперсность и удельную поверхность, достигающую 800—840 м<sup>2</sup>/г, причем на долю внешних плоскостей и сколов приходится только 6—17%.

К гидрослюдистым минералам относятся гидромусковит, гидроблотит, глауконит, иллит и др. Структурная формула иллита (в зарубежной литературе называемого гидрослюдой) —  $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{Si}_{8-4}\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . За счет изоморфных замещений в решетке гидрослюд присутствуют ионы двух- и трехвалентного железа, магния и марганца.

Толщина межслоевого промежутка слюд составляет 0,3—0,35 нм. В нем находятся молекулы воды, а также межслоевые катионы — калий и изоморфно замещающие его натрий, кальций и магний. По сравнению с каолинитом гидрослюды являются более высокодисперсными минералами, обладающими повышенными (но весьма непостоянными) обменными свойствами. Величина удельной поверхности их варьирует от 65 до 100 м<sup>2</sup>/г.

Монтмориллонитовым и гидрослюдистым глинам, в отличие от каолинитовых, как указывалось, свойственны явления гетеровалентного изоморфизма, при которых ионы с меньшим зарядом замещают в кристаллической решетке ионы с большим зарядом: в тетраэдрических сетках  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ , в октаэдрических  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Li}^{+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  и др. Это ведет к нарушению электронейтральности

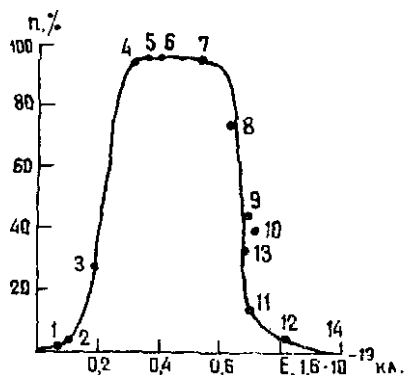


Рис. 1. Зависимость числа набухающих межслоевых промежутков (n) у Na-форм диоктаэдрических слоистых силикатов со слоями типа 2:1 от величины структурного заряда (E) на 1/2 ячейки [по В.И. Осипову и др., 1989]

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

существует сложная связь (рис. 1). 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 ее от 0,6 до 0,8, сопровождается резким снижением количества набухающих элементов в смешанослойных комплексах монтмориллонит-пирофиллит и монтмориллонит-гидрослюда. В случае, когда  $0,8 > E > 0,12$ , развиты ненабухающие структуры типа мусковита и пирофиллита.

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

Отрицательный заряд глинистых частиц, по мнению Э. 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

ти структуры, появлению в ней некомпенсированных отрицательных зарядов, нейтрализуемых катионами-компенсаторами, находящимися на базальных поверхностях, боковых сколах и межслоевых промежутках. Количество их прямо зависит от величины удельной поверхности и электрического заряда.

Последняя, по данным В. И. Осипова, В. Н. Соколова и Н. А. Румянцевой [1989], растет 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)

2:2, представлено хлоритами. Они состоят из пакетов положительно заряженных гидрослюдистых слоев и несущих отрицательный заряд бруситовых, жестко соединенных между собой. Это обстоятельство, а также относительно низкая дисперсность определяют невысокие обменные свойства минералов.

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

В процессе седиментогенеза и литогенеза 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 0 до 0,7—1 км из геохимически стабильного в зоне гипергенеза монтмориллонита удаляется главным образом свободная вода за счет уменьшения пористости от 80 до 30%. На стадии раннего катагенеза по мере погружения пород на глубину 2—2,7 км с ростом геостатической нагрузки и температуры (до 110°C) около 65% монтмориллонитовых слоев трансформируется в гидрослюду (иллит), т. е. возникает монтмориллонит-гидрослюдистое смешанослойное образование. 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 нижележащей зоне (до глубины 3,5 км и более) в ходе позднекатагенетических преобразований оставшиеся 35% монтмориллонитовых слоев 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 (менее 10—5%).

Процесс гидрослюдизации монтмориллонита, реализуемый в осадочных бассейнах с относительно мощным 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 ин-

тенсивная гидрослюдизация происходит на глубине более 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, Ffranks, 1979; Birst, 1969; Powers, 1959, 1967]. Соответственно температура начала гидрослюдизации монтмориллонита составляет от 70 до 140°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 показан на рис. 2. Как видно, наиболее существенные изменения в соотношениях между разбухающими и неразбухающими минералами произошли в интервале 1700—2100 м, на границе зон раннего и позднего катагенеза.

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 термобарических уровнях зоны катагенеза заключаются в формировании смешанослойных образований, переходе каолинита в диккит, глауконита в хлорит и гидрослюда, железистых хлоритов в магнезиальные и пр. На стадии метагенеза с превращением глин в рассланцованные аргиллиты и сланцы широко развиты процессы серицитизации и мусковитизации. В Предуралье они характерны для позднепротерозойских отложений, залегающих на глубине 3—5 км.

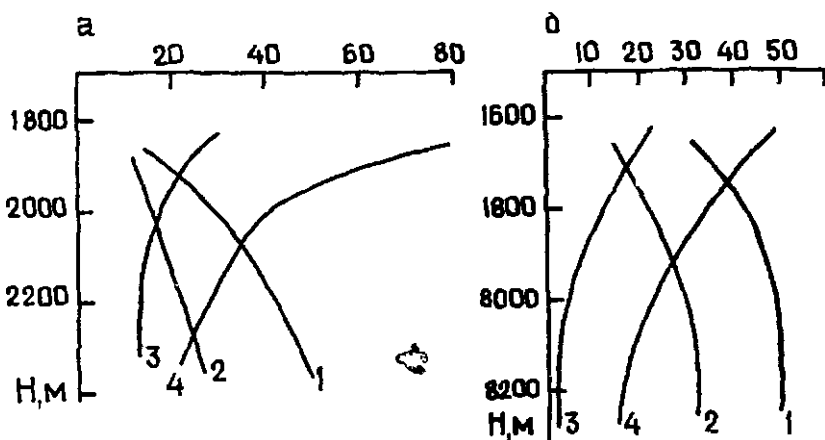


Рис. 2. Изменение с глубиной состава пелитовой фракции глинистых пород южного Сургутского (а) и Нижневартонского (б) сводов [Лебедева, Черников, 1969]

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

Общее количество пленочной и межслоевой воды, выделяемой при трансформации монтмориллонита в гидрослюда и хлорит, достигает 10—15%, т. е. 230—250 кг на 1 м<sup>3</sup> исходного объема [Hiltabrand, 1970; Bürst, 1969; и др.].

### Двойной электрический слой

Ионообменные свойства глинистых минералов зависят от их вещественного состава и структуры, дисперсности и заряда частиц, термобарической 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. Он состоит (рис. 3) из заряженной поверхности глинистых частиц и облака окружающих его противоионов. Отрицательный заряд на поверхности твердой фазы, обусловленный, как указывалось, гетеровалентными замещениями в структуре минерала, уравновешивается избыточной концентрацией катионов в растворе близ поверхности раздела фаз.

Двойной электрический слой неоднороден по своей структуре. Он состоит из слоя фиксированных катионов, удерживаемых отрицательно заряженной поверхностью твердой фазы (адсорбционный слой, или слой Штерна), 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 уменьшается по мере удаления от границы слоя Штерна.

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

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi z^2 e^2 h_0}}$$

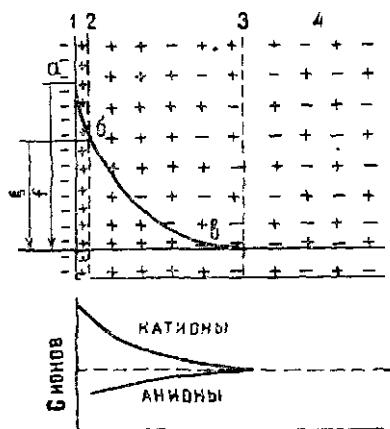


Рис. 3. Схема двойного электрического слоя [Драйвер, 1985]

1—поверхность твердой фазы; 2—граница адсорбционного слоя; 3—граница диффузного слоя; 4—раствор;  $\phi$ —падение потенциала в адсорбционном и диффузном слоях;  $\psi$ —термодинамический потенциал на границе минерал—вода,  $\epsilon$ —электрокинетический потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев.

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная раствора;  
 $T$  — температура,  $K^\circ$ ;  
 $k$  — постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  
 $z$  — валентность иона;  
 $e$  — заряд электрона ( $16 \cdot 10^{-20}$  Кл);  
 $h_0$  — концентрация электролита в растворе.

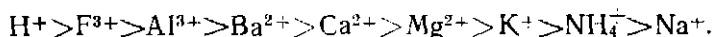
Параметры диффузного слоя определяют структуру и свойства глинистых минералов, в том числе характер обменных процессов, протекающих между ионами двойного электрического слоя, с одной стороны, и ионами раствора — с другой. Как показано Дж. Дривером [1985], поверхностный заряд каркаса алюмосиликатов (а у сложных алюмосиликатов — и поверхности межпакетных вкрапств), содержащих гидроксильные группы, контролируется величиной рН раствора. В щелочной среде поверхность глинистых частиц (базисов и сколов) заряжена отрицательно, ее анионообменная емкость близка к нулю, а катионообменная тем выше, чем больше величина рН. 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 [Осрпен, 1977]. Величина рН, при которой общий 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 рН, равными 6,0—8,5, совершается главным образом катионный, а не анионный обмен.

Адсорбция анионов из раствора, как считается, может происходить в латеритных корах выветривания, образующихся в областях тропического пояса. Однако 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 рН 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 весьма слабо.

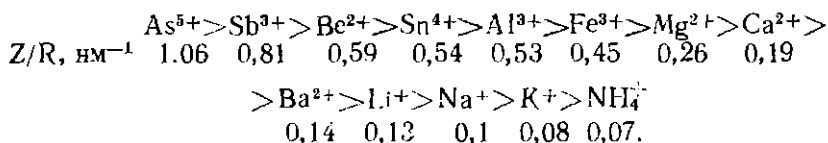
### **Ионообменные свойства пород. Кинетика процессов**

Механизм обменной адсорбции заключается в эквивалентном замещении ионами свободного раствора ионов двойного электрического слоя, в результате чего последние переходят в раствор. Среди целого ряда физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, определяющих интенсивность и направленность ионообменных процессов в системе вода—порода, главным является 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 распространенных в природных водах элементов адсорбционный ряд имеет следующий вид [Гедройц, 1975]:



Последовательность расположения катионов в этом ряду проверялась и уточнялась многими исследователями. Одной из последних в этой области является работа Н. В. Аборенко [1985], который на основании расчета ионных потенциалов элементов, представляющих частное от деления заряда иона ( $Z$ ) на его радиус ( $R$ ), и проведенных экспериментов по десорбции олова растворами хлористых солей различных элементов расположил катионы в следующий ряд:



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

Доказано, что наиболее высокими адсорбционными свойствами обладают высокодисперсные (глинистые) породы с размером частиц менее 0,001 мм, а также минеральные и органические коллоиды, обладающие огромной удельной поверхностью (10л—100л м<sup>2</sup>/г). Концентрация адсорбированных глинами катионов зависит не только от размеров слагающих их частиц, но и от минералогических и структурных особенностей самих глинистых минералов.

Как уже отмечалось, каолинит имеет жесткую кристаллическую решетку с небольшим межслойным расстоянием, что препятствует внедрению гидратированных катионов в межpacketные пространства его структуры. Вследствие этого межpacketные промежутки минерала не участвуют в ионном обмене. Слабо участвуют в нем и базальные поверхности. В силу этих обстоятельств адсорбционные процессы протекают главным образом на сколах решетки, где локализуется основная масса обменных катионов, компенсирующих оборванные валентные связи октаэдрических слоев.

По обменно-адсорбционным свойствам гидрослюды занимают промежуточное положение между минералами групп каолинита



и монтмориллонита. Структура их близка таковой монтмориллонита. Однако у гидрослюд заряд располагается близко к поверхности структурного слоя и приходится на элементарную ячейку. Благодаря этим особенностям соседние слои в гидрослюдах прочно связаны межслоевыми катионами за счет ионных сил, и полярные молекулы не могут проникнуть между ними и вызвать расширение решетки. Таким образом, у гидрослюд основными активными поверхностями являются разорванные связи краевых частей кристаллов и их внешние базальные грани. Емкость поглощения их выше, чем каолинита.

Особенность минералов группы монтмориллонита, характеризующихся меньшей силой ионной связи между пакетами, заключается во внутрикристаллическом набухании в воде и их высокой емкости обмена, достигающей 100 мг-экв/100 г и более. Величина межплоскостного расстояния в этих минералах в зависимости от количества межпакетной воды изменяется от 1 до 1,9 нм, достигая 15—20 нм в растворах хлорида и сульфата натрия. Последнее характерно в основном для натрий-монтмориллонитовых минералов. Такой процесс разбухания уже не является внутрикристаллическим, так как расстояния между пакетами сравнимы с их размерами по площади.

В связи с наличием в структуре монтмориллонита некомпенсированных зарядов, вызванных явлениями нестехиометрического изоморфизма, подвижным характером кристаллической решетки, сорбция катионов из раствора происходит не только на сколах и базальных поверхностях (как у каолинита и гидрослюда), но и в межпакетных пространствах, где может разместиться значительное (до 80%) количество ионов. Поэтому в ряду глинистых минералов каолинит—гидрослюда—монтмориллонит одновременно с ростом удельной поверхности (от 40 до 800 м<sup>2</sup>/г) происходит увеличение емкости поглощения — от 1—5 до 150—200 мг-экв/100 г; (табл. 1, рис. 4).

Т а б л и ц а

**Катионнообменная емкость глинистых минералов, мг-экв/100 г**

Название минерала	Емкость поглощения
Монтмориллонит	80—150
Вермикулит	120—200
Гидрослюда	10—40
Каолинит	1—10
Хлорит	менее 10

Состав поглощенных осадочной породой ионов, в первую очередь, определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому признаку выделяется два основных типа ПК — морской и континентальный, в первом из которых преобладает натрий ( $r_{Na} > r_{Ca}$ ), а во втором — кальций ( $r_{Ca} > r_{Na}$ ).

При смене гидрогеохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные седиментационными растворами генетически чуждых им инфильтрационных 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 твердая фаза — раствор подчиняются закону действующих масс, вследствие чего носят обратимый характер. Поэтому если в равновесном с ПК растворе увеличивается концентрация натрия, то он способен вытеснить из ПК часть адсорбированного кальция.

Важно подчеркнуть большую скорость протекания обменно-адсорбционных процессов. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в суспензии равновесие между катионами, находящимися в поглощенном и гидратированном состояниях, достигается через весьма короткий промежуток времени. Поэтому для объяснения факта реализации ионного обмена в системе вода — порода нет нужды привлекать гидрогеодинамическую обстановку весьма затрудненной циркуляции и тем более застойного режима, как это нередко делается некоторыми исследователями.

В природных условиях кинетика обменной адсорбции в значительной степени определяется конвективно-диффузионными процессами переноса растворенного вещества к поверхности ионообменника и вывода продуктов реакции из гидрогеохимической системы. Следовательно, скорость ионообменных процессов контролируется гидрогеодинамической ситуацией в области взаимодействия твердого и жидкого компонентов.

При оценке гидрогеохимического эффекта катионно-обменных процессов следует иметь в виду, что адсорбция является поверхностным явлением и поэтому наиболее полно реализуется в пористой терригенной среде, являющейся основным носителем об-

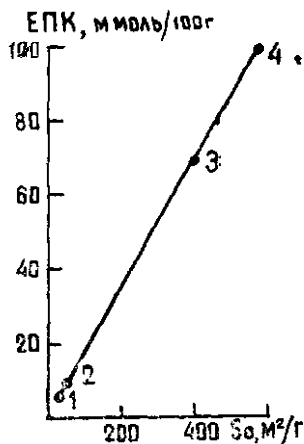


Рис. 4. Зависимость емкости поглощенного комплекса от величины удельной поверхности (1 — каолинит, 2 — гидрослюда, 3 — Са-монтмориллонит, 4 — Na-монтмориллонит)

По данным Р. И. Злочевской и др. [1986]

менно-адсорбционных свойств в подземной гидросфере. В случае же трещинных коллекторов ионный обмен в связи с ограниченной поверхностью раздела твердой 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, метаморфизирующая роль ионного обмена может значительно усилиться.

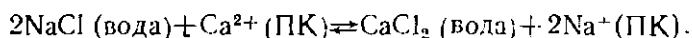
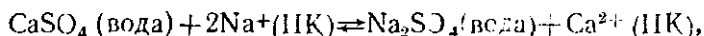
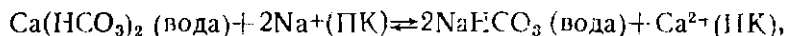
В конечном итоге масса катионов, которые потенциально могут поступить из ПК в подземные воды, регламентируется емкостью ПК и пористостью породы, а также гидрогеодинамическим фактором. В реальных литолого-гидрогеохимических условиях верхней части земной коры (пористость пород 5—70%, емкость ПК 1—100 мг-экв/100 г, минерализация вод не более 650 г/л) она может варьировать в весьма широких пределах — от первых десятков до тысяч мг-экв/л (табл. 2).

Таблица 2

**Количество катионов, которое может поступить в раствор из поглощенного комплекса в зависимости от его емкости и пористости породы, мг-экв/л**

Емкость ПК, мг-экв/100 г	Коэффициент пористости							
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
1	200	100	50	33,3	25	20	16,7	14,3
5	1000	500	250	166,5	125	100	83,5	71,5
10	2000	1000	500	333	250	200	167	143
20	4000	2000	1000	666	500	400	334	286
30	6000	3000	1500	1000	750	600	501	429
40	8000	4000	2000	1332	1000	800	668	572
50	10000	5000	2500	1665	1250	1000	835	715
60	—	6000	3000	1998	1500	1200	1000	858
70	—	7000	3500	2331	1750	1400	1169	1000
80	—	8000	4000	2664	2000	1600	1336	1144
90	—	9000	4500	2993	2250	1800	1503	1287
100	—	10000	5000	3330	2500	2000	1670	1430

Обычно к ионообменным реакциям обращаются, как уже указывалось, для объяснения происхождения гидрокарбонатных натриевых, сульфатных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых вод:



Энергетическая сущность этих реакций, связанных с адсорбцией-десорбцией натрия и кальция, была оценена В. И. Лебедевым [1965]. По его расчетам, при вытеснении в раствор из ПК натрия расходуется 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 идет 468,7 ккал, а на его гидратацию — 394,5 ккал (энергетический эффект составляет 74,2 ккал). Отсюда видно, что в случае гидрокарбонатных и сульфатных натриевых вод свободной энергии выделяется много меньше, чем в случае хлоркальциевых вод. Поэтому энергетически наиболее выгодно протекание первой и второй реакций слева направо, а третьей — справа налево. Образующиеся при этом литолого-гидрогеохимические системы в природных условиях будут наиболее устойчивыми.

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

1. Уравнение Гапона:

$$\frac{1}{X_{Na}} = K \sqrt{\frac{C_{Ca} + 1}{C_{Na}^{a5}}},$$

где  $X$  — концентрация ионов в ПК;

$C$  — концентрация ионов в растворе;

$K$  — константа ионообменной адсорбции;

$S$  — емкость поглощения;

$a$  — коэффициент активности.

2. Уравнение Горбунова:

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

3. Уравнение Каратаева:

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

4. Уравнение Эриксона:

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

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

5. Уравнение Вэнслоу:

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

6. Уравнение Кришнамурту и Оверстирита:

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

## 7. Уравнение Болта:

$$\frac{\Gamma+}{\sqrt{S+\Gamma^{++}}} = C_1 \cdot \sqrt{C_2},$$

где  $\Gamma$  — поверхностная плотность зарядов или обменная емкость на единицу поверхности.

## 8. Уравнение Сердобольского:

$$X = \frac{aV}{a + V} \cdot \frac{f_1}{f_n},$$

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

$X$  — количество обменивающихся ионов;

$a$  — количество ионов вытеснителя во взятом объеме;

$V$  — количество навески препарата в условиях опыта.

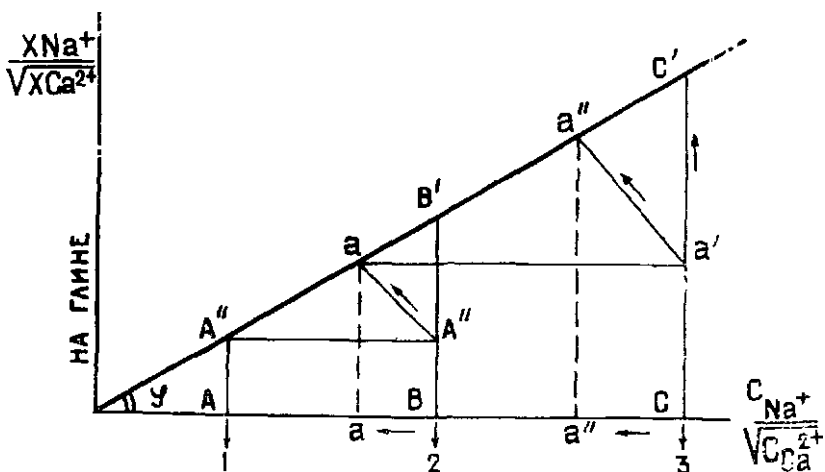
Как видно, одни авторы (Гапон, Горбунов, Каратаев) механизм адсорбционного равновесия рассматривают исходя из закона действующих масс, а другие (Эриксон, Вэнслоу, Болт, Кришнамурту и Оверстириг) — из теории двойного диффузного слоя или химических сил взаимодействия (Сердобольский). При этом в первом случае наблюдается разный подход к оценке роли валентности ионов, результатом чего являются операции с возведением в квадрат концентраций одновалентных ионов и извлечением квадратного корня из концентраций двухвалентных.

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

Основываясь на уравнениях обменно-адсорбционного равновесия, А. Н. Бунеев [1956] определил и показал графически направленность метаморфизации воды при взаимодействии ее с глинистыми породами. Им рассматривалось два случая. В первом из них, в соответствии с рис. 5, происходит обмен щелочноземельными равновалентными катионами (кальцием и магнием), содержащимися в морской воде и ПК глин:

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

На оси абсцисс графика отложено отношение гидратированных катионов, на оси ординат — адсорбированных.  $\lg \varphi$  — угол наклона прямой  $OK$  — отражает величину константы равновесия.



Р и с. 5. Метаморфизация морской воды в процессе терригенного осадко-накопления  
(направление обменно-адсорбционного процесса)  
1—пресные воды суши; 2—воды океана

К. Точки А и В отвечают соответственно отношению  $C_{Mg^{2+}}/C_{Ca^{2+}}$  в пресной и морской воде, А' и В' — отношение  $X_{Mg^{2+}}/X_{Ca^{2+}}$  в равновесном с этими водами ПК. При перенесении глины в морскую воду точка А' переходит в положение А'', находящейся в неравновесном состоянии. В результате перераспределения катионов между раствором и твердой фазой  $Mg^{2+} + Ca^{2+}$  (ПК)  $\rightarrow$   $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  (ПК) отношение  $X_{Mg^{2+}}/X_{Ca^{2+}}$  будет возрастать, а  $C_{Mg^{2+}}/C_{Ca^{2+}}$  — уменьшаться за счет сорбции магния и десорбции кальция. Установлению равновесия между катионами раствора и ПК будет соответствовать точка а. Положение ее на прямой ОК зависит от количественных соотношений масс воды и глины. При малом количестве второго компонента и большом первого (точка а<sub>1</sub>) состав морской воды изменится незначительно, состав адсорбированных катионов — весьма существенно. При обратном соотношении количеств твердой и жидкой фаз (точка а<sub>2</sub>) 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 (или, вернее, близким) отношению концентрации этих катионов в пресной воде.

Как видно из приведенного выше уравнения и подтверждено экспериментами, направленность ионообменного взаимодействия не зависит от концентрации раствора. Принципиально иная ситуация наблюдается в случае 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 минерализация морской воды возрастает в 5 раз, величина этого отношения увеличится в  $2,3$  раза ( $5/\sqrt{5}$ ). Десятикратное концентрирование воды приведет к росту отношения  $C_{Na^+}/\sqrt{C_{Ca^{2+}}}$  в  $3,2$  раза ( $10/\sqrt{10}$ ) и т. д. Поэтому при увеличении значения соотношения точка В на графике (рис. 6), отвечающая равновесию между водой и глиной, до концентрирования переместится в положение С, а точка а — соответственно в а'. Наступлению равновесия (точка а') будет способствовать процесс  $2Na^+ + Ca^{2+}(\text{ПК}) \rightarrow Ca^{2+} + 2Na^+(\text{ПК})$ , ведущий к увеличению  $Na^+/X_{Ca^{2+}}$  и уменьшению  $C_{Na^+}/\sqrt{C_{Ca^{2+}}}$ . Разбавление морской воды вызовет ее метаморфизацию в обратном направлении.

В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований А. Н. Бунеевым сформулировано следующее важное положение о метаморфизации природных вод под влиянием обменно-адсорбционных процессов: «Метаморфизация катионных составов природных вод, приходящих во взаимодействие с глинистыми веществами, направлена в сторону приближения катионных отношений в выражении  $C'_1 \cdot Z_1 / C'_2 \cdot Z_2$  с катионным отношением тех вод, в равновесии с которыми это глинистое вещество перед этим находилось»

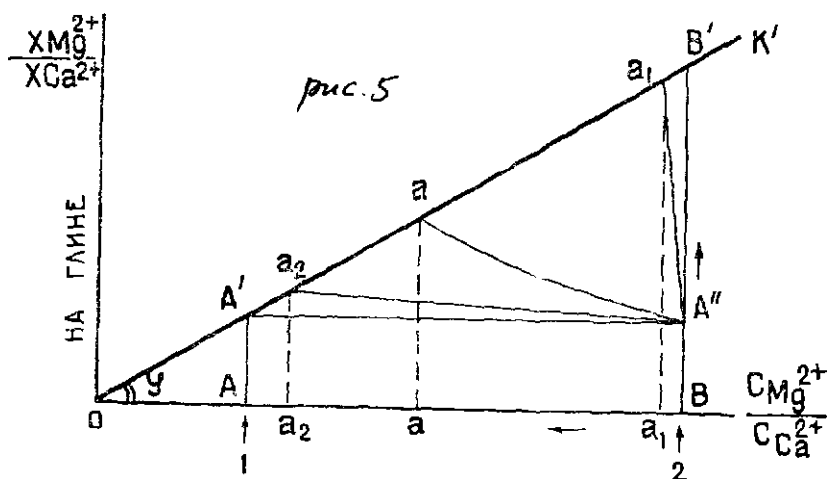


Рис. 6. Метаморфизация морской воды, взаимодействующей с глиной, при ее концентрировании  
(направление обменно-адсорбционного процесса)

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

$Z_1$  и  $Z_2$  — валентности ионов.

Для понимания условий формирования состава подземных вод весьма важным представляется также один из аспектов исследования А. Н. Бунеева, касающийся кинетики ионообменных процессов. Рассматривая реализацию реакции  $2\text{NaCl} + \text{Ca}^{2+} (\text{ПК}) \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{Na}^+ (\text{ПК})$ , 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 составу катионов в системе вода—порода, при непрерывном взаимодействии исходной морской воды с новыми массами глин, поступающими в бассейн седиментации, может произойти 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 четырехкратного взаимодействия морской воды со свежими порциями глины. Здесь, правда, нельзя согласиться с выводами А. Н. Бунеева, что таким путем могут сформироваться высококонцентрированные подземные рассолы хлоркальциевого типа.



## ФОРМИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНО-АЗОТНЫХ СОДОВЫХ ВОД

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

На территории страны, по данным Е. Ф. Станкевича [1972], имеются огромные площади, занятые подземными кислородно-азотными содовыми водами, характеризующимися соотношением  $\text{гHCO}_3^- > \text{гCa}^{2+} + \text{гMg}^{2+}$ . Они приурочены к отложениям различного возраста и генезиса и установлены во многих артезианских бассейнах как древних, так и молодых платформ (Печорском, Северодвинском, Молдавском, Прибалтийском, Днепровско-Припятском, Терско-Кумском, Ангаро-Ленском, Якутском и др.). В пределах исследуемого Волго-Уральского бассейна они связаны главным образом с терригенными красноцветными формациями позднепермского возраста (татарский, казанский и уфимский ярусы), слагающими верхний (надкунгурский) этаж бассейна. Нередко они встречаются также и в более молодых отложениях мезо-кайнозоя. В южной (Бельской) части Предуральского прогиба содовые воды приурочены к флишoidным толщам нижней перми и карбона.

Воды обычно вскрываются на глубине от 50 до 150, иногда 320 м в слабопроницаемых терригенных породах. В гидрогеодинамическом отношении воды типа I тяготеют главным образом к неглубоким водоносным горизонтам, находящимся в сфере дренирующего воздействия речной сети, но на ряде участков обнаруживаются и в верхней части зоны затрудненной циркуляции (Предуральский прогиб). В вертикальном гидрогеохимическом разрезе бассейна содовые воды занимают специфическое положение, обычно залегая между водами, не содержащими в своем составе соды: гидрокарбонатными кальциевыми типа II (вверху) и сульфатными натриевыми 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 верхнепермско-

го комплекса; здесь зона гидрокарбонатных вод на полную мощность является содовой.

Общей чертой содовых вод Волго-Уральского седиментационного бассейна является их невысокая минерализация (0,5—0,9 иногда до 1,2—1,4 г/л). Газовый состав вод воздушного происхождения (кислородно-азотный); содержание  $O_2$ —1—5 мг/л,  $CO_2$ —20—90 мг/л. Температура вод 4—8°C, реакция среды щелочная (pH 7—8,6), окислительно-восстановительный потенциал имеет положительные значения (100—300 мВ). Среди анионов доминируют бикарбонат и карбонат, суммарное содержание которых достигает 90—98% (500—836 мг/л). Количество хлора и сульфат-иона обычно не превышает 5—10% в отдельности. По общему содержанию бикарбонатов и карбонатов натрия выделяются две геохимические (и, как будет показано далее, генетические) модификации содовых вод.

1. Гидрокарбонатные кальциевые, магниево-кальциевые, натриево-кальциевые воды с отношением  $гHCO_3^- / гCa^{2+} + гMg^{2+}$ , равным 1,1—1,5. Содержание соды в их составе обычно не превышает 10—25% (60—150 мг/л). Представителями этой модификации являются воды как источников, так и неглубоких (до 50 м) скважин, вскрывающих верхние горизонты зоны интенсивной циркуляции, сложенные терригенными осадками широкого возрастного диапазона — от каменноугольных до четвертичных включительно (табл. 3, № 1—7).

2. Гидрокарбонатные натриевые воды с коэффициентом  $гHCO_3^- / гCa^{2+} + гMg^{2+}$  достигающим 40—57. По существу, это чистый содовый раствор, содержащий бикарбонаты и карбонаты натрия до 800—1110 мг/л, т. е. 80—92% от общей суммы солей (см. табл. 3, № 8—29).

Отличительной особенностью гидрокарбонатных натриевых вод Урало-Поволжья, как и других гидрогеологических структур, являются относительно высокие концентрации в них фтора: среднее значение отношения  $F \cdot 10^4 M$  составляет 16 ( $M$ —минерализация воды), тогда как для других геохимических типов вод оно не превышает 4—8 [Попов, 1980].

Содовые (гидрокарбонатные натриевые) воды второй модификации приурочены исключительно к верхнепермским существенно глинистым отложениям (песчаникам, алевролитам, переставляющимся с глинами, аргиллитами и мергелями), обладающим невысокой проницаемостью, а следовательно, слабой водообильностью. Они имеют обычно очаговое распространение и вскрываются скважинами на глубине 150—320 м в слабопроницаемых «ядрах» водоразделов на территории Волго-Уральской антеклизы и в центральных частях верхнепермских мульд юга Предуральяского прогиба.

Прежде чем перейти непосредственно к обсуждению вопроса о формировании содовых вод исследуемого региона, следует кратко остановиться на существующих представлениях в этой области.

## Химический состав соловых вод Урало-Поволжья

26

№ пробы	Место отбора про- бы, глубина, м	Водовмещающая порода, возраст	Сумма ионов, г/л	Ингредиенты, мг/л, % экв						NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> мг/л, % экв	Индекс воды
				HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Старогусево, Башкирия	песчаники, P <sub>2</sub> kz	0,4	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 <sup>MgCa</sup>
2	Старая Усадьба, Удмуртия, 50	мергели, глины, P <sub>2</sub> t	0,4	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 <sup>CaMg</sup>
3	Новосултанбеково, Башкирия	пески, N <sub>2</sub>	0,5	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 <sup>MgCa</sup>
4	Яшляу, Татария, 40	песчаники, глины, P <sub>2</sub> u	0,5	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	CIC <sup>CaMgNa</sup>
5	Ромодан, Татария, 70	глины, песчаники, P <sub>2</sub> t	0,6	430,1 95,9	14,6 4,1	— —	49,6 33,8	47,1 52,6	22,8 13,6	60 9,5	C <sup>CaMg</sup>
6	Карлыханово, Башкирия, 40	песчаники, конгло- мераты, P <sub>1</sub> a	0,5	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 <sup>MgNaCa</sup>
7	Тукаево, Башкирия, 26	песчаники, P <sub>1</sub> a	0,7	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 <sup>CaNaMg</sup>
8	Ивановка, Татария, 88	песчаники, глины, P <sub>2</sub> t	1,1	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 <sup>Na</sup>
9	Шабагыш, Башкирия, 300	песчаники, P <sub>2</sub>	0,3	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 <sup>Na</sup>
10	Маломусино, Башкирия	песчаники, P <sub>2</sub> t	0,6	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 <sup>MgNa</sup>
11	Покровка, Башкирия, 104	алевролиты, песчаники, P <sub>2</sub>	0,5	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 <sup>MgNa</sup>

1	2	3	4	5
12	Смакаево, Башкирия, 324	алевролиты, песчаники, $P_2$	0,7	280,6 51,6
13	Карабаш, Башкирия, 88	песчаники, $P_2kz$	0,6	353,9 84,7
14	Васянеево, Удмуртия, 110	алевролиты, песчаники, $P_2t$	0,5	341,6 91,3
15	Ванчики, Пермская обл.	песчаники, аргил- литы, $P_2kz$	0,5	366,1 91,1
16	Дунаевка, Самар- ская обл., 150	песчаники, глины, мергели, $P_2t$	1,4	500,2 41,0
17	Красногорка, Мари Эл, 80	глины, мергели, аргиллиты, $P_2t$	0,7	499,8 90,2
18	Теняево, Башкирия, 54	песчаники, алевро- литы, $P_2kz$	0,6	425,0 96,8
19	Кельтей, Башкирия, 108	песчаники, $P_2kz_2$	0,6	427,1 90,9
20	Котельнич, Ки- ровская обл., 111	мергели, песчани- ки, $P_2t$	0,8	439,7 68,7
21	Кельтей, Башкирия, 152	песчаники, $P_2u$	0,7	449,7 91,6
22	Мухино, Киров- ская обл., 80	глины, мергели, $P_2t$	0,7	488,0 96,0
23	Очер, Пермский обл.	песчаники, глины, $P_2u$	0,9	330,1 49,4
24	Чугань, Башкирия, 96	песчаники, $P_2kz$	0,8	549,2 93,7

Продолжение табл. 3

6	7	8	9	10	11	12
157,1	37,3	8,0	6,1	184,5	311	SC <sup>Na</sup>
36,6	11,8	4,4	5,7	89,9	41,5	
48,0	1,8	12,0	4,9	134,5	403	C <sup>Na</sup>
14,6	0,7	8,7	5,9	85,4	70,1	
11,2	10,7	4,0	3,6	131,1	428	C <sup>Na</sup>
3,8	4,9	3,2	4,8	92,0	83,1	
19,2	6,7	8,0	2,4	137,7	454	C <sub>Na</sub>
6,1	2,8	6,1	2,9	91,0	82,1	
160,4	298	38,0	9,7	396,6	462	CCl <sup>Na</sup>
17,0	42,0	9,6	4,0	86,4	27,4	
36,3	4,7	30,6	12,8	149,4	470	C <sup>Na</sup>
8,4	1,4	16,8	11,7	71,5	61,7	
6,6	3,6	10,0	14,6	136,6	479	C <sup>Na</sup>
1,8	1,4	6,8	15,6	77,6	74,4	
28,8	3,6	8,0	4,9	158,6	521	C <sup>Na</sup>
7,8	1,3	5,2	5,2	89,6	80,5	
117,7	29,0	7,4	1,7	229,0	562	SC <sup>Na</sup>
23,4	7,9	3,5	1,4	95,1	63,8	
30,3	1,8	6,0	2,4	173,6	577	C <sup>Na</sup>
7,8	0,6	3,7	2,4	93,9	85,5	
12,8	3,0	9,7	4,9	168,9	597	C <sup>Na</sup>
3,0	1,0	5,8	4,9	89,3	85,3	
50,0	160	2,0	1,0	310,1	667	ClC <sup>Na</sup>
9,5	41,1	0,7	0,6	98,7	98,7	
24,0	3,6	10,0	2,4	204,6	697	C <sup>Na</sup>
5,2	1 1	5,2	2,1	92,7	86,4	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
25	Иско-Копан, Угледит	резанка, сфера, 2-14, 2-1	0,8	96,8	95,5	137	5,6	11	20,6	71,5	$C^{10}$
26	Овчак, Кочевс- гол, 05-95	резанка, сфера, 2-1	0,3	95,1	95,6	137	6,0	17	25,5	75	$C^{10}$
27	Иско-Копан, Бача-пу, 115	резанка, $P_{10}$	0,3	95,0	95,0	137	5,8	18	21,4	70	$C^{10}$
28	Иско-Копан, Кочевс-гол	резанка, сфера, $P_{10}$	0,3	92,9	92,9	137	5,3	14	9,3	85,5	$C^{10}$
29	Иско-Копан, Бача-пу, 115	резанка, сфера, 000, $P_{10}$	1,2	85,9	92,6	32	12,0	3,0	31,5	174	$C^{10}$
30	Иско-Копан, Бача-пу, 115	резанка, сфера, 000, $P_{10}$	1,2	95,9	95,9	66	4,1	2,1	9,8	92,4	

Ю. В. Баталин, Б. С. Касимов и Е. Ф. Станкевич [1973] по происхождению и условиям формирования содовые воды подразделяют на 3 группы: 1) седиментационные (содоносных и несодоносных отложений); 2) инфильтрационные (сформировавшиеся в содоносных и несодоносных породах, а также мигрировавшие из содовых водоемов); 3) ювенильные (возрожденные) воды.

Условия залегания, термогеохимическая и гидрогеодинамическая обстановки в зоне содовых вод дают основание со всей определенностью утверждать о неприемлемости седиментационной, не говоря уже ювенильной, концепции происхождения этих природных растворов в Урало-Поволжье и других платформенных регионах, где содовые воды заключены в неглубокозалегающих горизонтах фанерозоя.

Поэтому решение этой проблемы надо искать в анализе инфильтрационных процессов, протекающих в системе вода—порода—газ—органическое вещество. Среди целого ряда физико-химических и биохимических процессов содообразования в природных водах выделяются несколько главных [Посохов, 1969; Пантелеев, 1958; Самарица, 1977; Станкевич, 1974]: 1) углекислотное выщелачивание натриевых алюмосиликатов, 2) биохимическое восстановление (десульфирование) сульфатов глауберовых вод, 3) растворение карбонатов и бикарбонатов натрия, 4) обменно-адсорбционные явления, ведущие к вытеснению натрия из поглощенного комплекса пород, согласно приведенной ранее реакции.

Имея в виду специфические литолого-газогидрогеохимические условия исследуемого региона, из числа вероятных процессов содообразования в подземных водах сразу же следует исключить процессы десульфирования и выщелачивания минералов содового типа.

Как известно, ископаемые месторождения и проявления природной соды встречаются чрезвычайно редко. Крупнейшим из них является месторождение троны в эоценовой озерно-континентальной формации Грин-Ривер (штат Вайоминг, США), в которой обнаружены и слабоминерализованные содовые воды, своим происхождением, очевидно, обязанные растворению содовых минералов. Минеральные соли содового типа известны и в палеозойских отложениях (Принятская впадина, Донбасс и др.). Однако наибольшее количество этих проявлений относится к четвертичному периоду (озера Северной Америки, Восточной Африки, Кулунды, Барабы и других регионов). Вместе с тем в пределах территории нашей страны воды собственно содоносных отложений не известны.

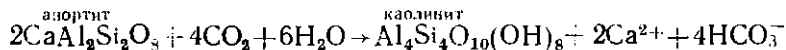
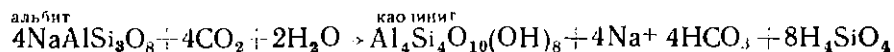
При оценке возможного появления в верхнепермском разрезе содовых вод за счет экстракции из пород содосодержащих минералов, захороненных в ходе континентального галогенеза, следует учитывать, что эти минералы (термонатрит, натрон, трона, нахколит) очень хорошо растворимы в воде. Например, растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  составляет 194 г/л при 18°C. Поэтому с позиции этого предложения трудно объяснить низкую минерализацию со-

довых вод, которая в Волго-Уральском бассейне не превышает, как указывалось, 1,5 г/л.

При этом вызывает большие сомнения сама вероятность сохранения легкорастворимых солей в приповерхностной зоне верхнепермского комплекса, находящегося в обстановке интенсивной химической денудации. Как показали расчеты, время полного водообмена в этой части разреза Волго-Уральского бассейна изменяется в пределах первых сотен-тысяч лет. Следовательно, за длительный субаэральный этап развития территории (свыше 225 млн лет) верхнепермские осадки претерпели многократный промыв метеогенными водами и, несомненно, в региональном плане должны утратить изначальную содовую засоленность, даже если гипотетически и допустить ее существование в позднем палеозое.

Что же касается процессов биохимического десульфирования, то при оценке их гидрогеохимической роли надо иметь в виду следующие обстоятельства. Минерализация сульфатных натриевых вод Урало-Поволжья достигает 15—20 г/л, в то время как гидрокарбонатных натриевых редко превышает 1 г/л. Газовый состав и первых и вторых — кислородно-азотный. Сероводород, являющийся продуктом восстановления серы сульфатов, в нем отсутствует. Отсюда можно сделать заключение, что биохимические процессы не причастны к образованию содовых вод региона.

Среди специалистов, в том числе гидрогеологов Волго-Уральской области, широко распространены представления о происхождении содовых вод в связи с разложением полевошпатовых пород. Однако обычное растворение и выщелачивание полевых шпатов не может явиться причиной накопления в воде значительных количеств натрия и образования содовых растворов с хорошо выраженным первым типом. Основной формой химического выветривания алюмосиликатов является гидролиз, интенсивность которого зависит от содержания в подземных водах диоксида углерода:



Как видно, источником кальция и натрия является порода (соответственно минералы анортит и альбит), а гидрокарбонат образуется из воды и  $\text{CO}_2$  биохимического и воздушного происхождения. Одновременно происходит каолинизация продуктов выветривания.

По данным М. И. Врублевского [1966], в результате гидролитического расщепления полевошпатовых минералов гидрокарбонатные воды могут при благоприятных условиях содержать больше натрия, чем кальция, однако эти воды даже при высоких концентрациях  $\text{CO}_2$  по катионному составу будут смешанными (натриево-кальциевыми, натриево-магниево-кальциевыми).



Анализом петрографического состава установлено, что в обломочном материале верхнепермских песчаников, являющихся основными коллекторами содовых вод, содержится (%): кремнистых пород и кварца — 10—40, серпентинитов — 5—30, порфиринов — 5—25, кислых эффузивов — 5—10, слюд — 5—15, карбонатов — 5—15, полевых шпатов — 5—15. Последние представлены альбитом, олигоклазом и андезином. Цемент песчаников — карбонатный и глинисто-карбонатный: общее содержание его в породе составляет 10—40%. Таким образом, водовмещающие песчаники характеризуются высокой карбонатностью (до 40—50%) и относительно низким содержанием натриевых полевых шпатов.

Из приведенных данных следует, что в условиях Урало-Поволжья при воздействии инфильтрационных вод на породы описанного состава в результате гидролиза натрийсодержащих силикатов с параллельно протекающим выщелачиванием карбонатов возможно формирование содовых вод, среди катионов которых будут превалировать щелочноземельные компоненты, т. е. вод первой модификации. Но гидролитическими процессами в полиминеральных карбонатизированных полевошпатовых породах объяснить происхождение чистых содовых вод (вторая модификация), по нашему мнению, нельзя. Следует также учитывать и то обстоятельство, что скорость взаимодействия алюмосиликатов с водой быстро уменьшается во времени. На поверхности породы (или зерен ее) образуется прочная корка, сильно затормаживающая процессы гидролиза. Спустя некоторое время, измеряемое, как считает О. А. Алекин [1970], десятками лет, скорость реакции становится весьма малой.

Важно подчеркнуть, что при углекислотном выветривании алюмосиликатов аккумуляция в растворе бикарбонатов и карбонатов натрия, вследствие их более высокой растворимости по сравнению с карбонатом кальция, начинается с насыщенности вод кальцитом [Шварцев, 1982]. Однако, как оказалось, с ростом минерализации содовых вод Урало-Поволжья от 0,2 до 1,2 г/л концентрация  $\text{NaHCO}_3$  неуклонно возрастает, а  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  имеет отчетливую тенденцию к уменьшению (рис. 7). В итоге в наиболее минерализованных водах гидрокарбонатного натриевого состава содержание бикарбоната кальция составляет всего 8—10 мг/л, что во много раз меньше потенциальной растворимости карбоната кальция (100—500 мг/л в зависимости от содержания  $\text{CO}_2$ ). Таким образом, характер накопления соды в подземных водах отличен от того, что должен быть в случае выщелачивания полевошпатовой части пород.

Еще более отчетливо видна обратная связь между бикарбонатами кальция и натрия на рис. 8. Подобный характер связи дает основание предположить существование природного механизма, регулирующего поступление в раствор натрия и одновременный вывод из него кальция.

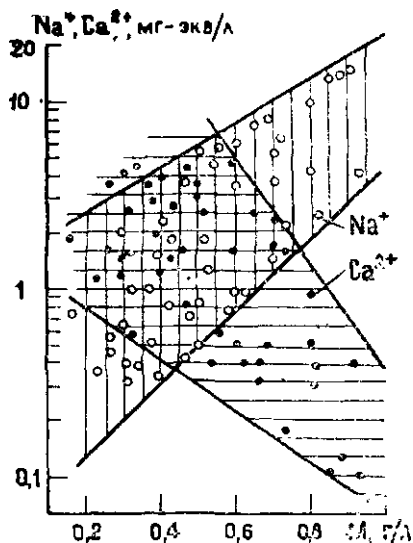


Рис. 7. Зависимость концентрации натрия и кальция от минерализации содовых вод

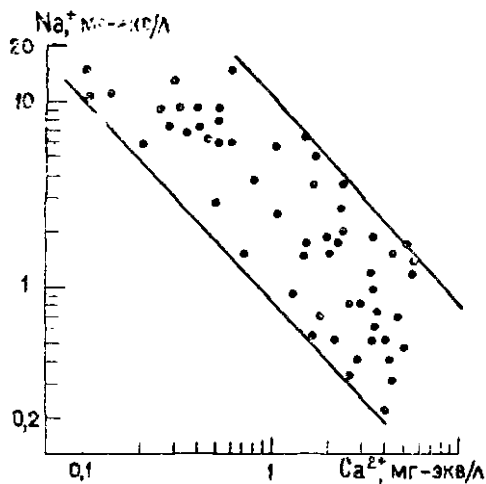


Рис. 8. Связь между концентрациями натрия и кальция в содовых водах

Все эти соображения заставляют обратиться к ионообменной концепции формирования гидрокарбонатных натриевых вод. Известно, что реакции катионного обмена между твердой и жидкой фазами имеют обратимый характер, однако ввиду того, что кальций обладает в 4—5 раз более высокой, чем натрий, энергией поглощения, она более интенсивно протекает слева направо. В результате при отсутствии в породах легкорастворимых сульфатов и хлоридов могут образоваться почти чистые содовые воды.

### Экспериментальные исследования. Обсуждение результатов

Для выяснения роли ионообменных процессов в накоплении натрия в гидрокарбонатных водах выполнено исследование водных вытяжек терригенных верхнеермских пород (песчаников, алевролитов, аргиллитов и глин) и их ПК. Образцы пород отбирались как из обнажений, так и из керн скважин глубиной до 150 м. В последнем случае параллельно производился отбор проб подземных вод, что дало возможность сопоставить соответствующие гидрогеохимические данные. Состав поглощенных катионов определялся по методике К. К. Гедройца [1975], видоизмененной применительно к литолого-гидрогеохимическим условиям Волго-Уральского бассейна. Измельченная до преобладающей фракции порода (30 г) трижды отмывалась 60%-ным спиртом от легкорастворимых солей. ПК при этом не изменяется, так как в спирте

обменно-адсорбционные процессы не идут. После этого навеска (10 г) в течение 3 мин подвергалась воздействию однонормального раствора хлористого аммония. Затем перенесенный на фильтр осадок 6—8 раз промывался таким же раствором хлористого аммония до получения 500 мл фильтрата. В фильтрате определялись кальций, магний, натрий и калий, вытесненные из ПК аммонийным ионом. При обработке образца хлористым аммонием в фильтрат поступают не только адсорбированные на глинистых частицах катионы, но частично переходят из твердой фазы карбонаты и сульфаты кальция, поэтому в полученные данные вносились поправка на кальций. Результаты анализов пересчитывались на 100 г породы. Всего исследовано около 200 проб терригенных пород.

Емкость обмена верхнепермских пород в зоне гидрокарбонатных вод изменяется в широком диапазоне — от 4—10 до 65—85 мг-экв/100 г (табл. 4). Наиболее высокими адсорбционными свойствами обладают тонкодисперсные породы — глины и аргиллиты, для которых емкость ПК обычно превышает 35—40 мг-экв/100 г. Емкость ПК песчаников и алевролитов, как правило, не выходит за пределы 25—35 мг-экв/100 г, но в отдельных случаях достигает 66,6 мг-экв/100 г. Относительно высокая емкость ПК осадков в значительной степени связана с преимущественно монтмориллонитовым составом слагающих их глинистых минералов.

Состав поглощенных оснований изменчив — кальциевый, магни-сво-кальциевый, кальциево-натриевый, смешанный (рис 9), что объясняется как гидрогосохимическими особенностями верхнепермского седиментогенеза, так и последующими процессами катионного обмена с инфильтрационными подземными водами. Установлено, что соотношения между щелочноземельными и щелочными компонентами ПК зависят от интенсивности инфильтрационного водообмена, являющейся в общем случае функцией глубины.

В верхней, наиболее промытой части верхнепермского разреза (в интервале 0—50 м), соответствующей зоне гидрокарбонатных кальциевых вод, в ПК преобладает кальций (до 95%, или 0,5—1,3 г/100 г), а натрий и калий, как правило, занимают резко подчиненное положение (1—7%, или 0,01—0,1 г/100 г). Величина отношения  $r_{Ca}:r_{Na+K}$ ,

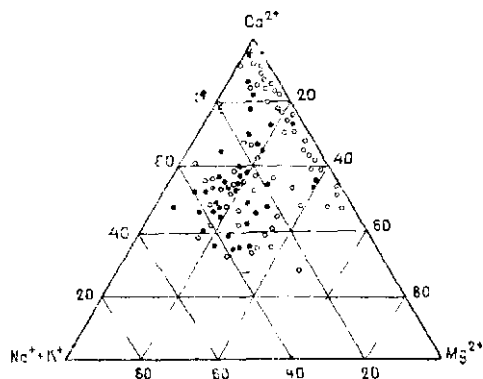


Рис. 9. Состав поглощенного комплекса верхнепермских пород (заштрихованные значки — глины и аргиллиты, незаштрихованные — песчаники и алевролиты)

## Состав поглощенного комплекса верхнепермских пород

№ пробы	Глубина отбора пробы, м	Порода, возраст	Поглощенные катионы, мг/100 г, мг-экв/100 г, % экв				Емкость обмена, мг-экв/100 г	гCa <sup>2+</sup> + гNa <sup>+</sup> · гK <sup>+</sup>		Индекс составной воды
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	15	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	232,5 11,6 68,4	60,2 5,0 29,5	8,5 0,37 2,1	— — —	16,97	31,4	C <sup>MgCa</sup>	
2	20	алевролит, Р <sub>2</sub> кз	208,2 10,39 50,0	120,4 10,0 48,2	8,5 0,37 1,8	— — —	20,76	28,1	C <sup>MgCa</sup>	
3	30	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	297,6 14,85 91,7	— — —	26,4 1,15 7,1	7,8 0,2 1,2	16,2	11,0	C <sup>MgCa</sup>	
4	31	аргиллит, Р <sub>2</sub> ц	390,8 19,5 55,2	170,2 14,0 39,6	24,8 1,08 3,1	29,7 0,76 2,1	35,34	13,6	C <sup>Ca</sup>	
5	55	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	307,2 15,83 58,3	123,0 10,12 38,5	12,6 0,55 2,1	11,7 0,3 1,1	26,3	18,0	C <sup>MgCa</sup>	
6	40	песчаник, Р <sub>2</sub> ц	637,3 31,8 78,8	85,1 7,0 17,4	36,6 1,59 3,8	— — —	40,39	20,0	C <sup>Ca</sup>	
7	2,5	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	1262 63,18 94,8	26,0 2,14 3,2	14,1 0,61 0,9	29,5 0,76 1,1	66,64	46,1	C <sup>MgCa</sup>	
8	26	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	526,0 26,29 91,8	12,0 0,99 3,5	26,0 1,15 4,0	8,0 0,2 0,7	28,63	19,5	C <sup>CaMg</sup>	
9	22	алевролит, Р <sub>2</sub> кз	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	15,54	C <sup>MgCa</sup>	
10	30,5	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	351,3 17,53 59,1	128,1 10,5 35,4	27,8 1,21 4,1	16,2 1,4 20,8	29,66	10,75	C <sup>MgCa</sup>	
11	26	аргиллит, Р <sub>2</sub> ц	1182 58,97 86,8	53,9 4,44 6,5	97,7 4,25 6,3	11,7 0,3 0,4	67,96	13	C <sup>NaCa</sup>	
12	120	алевролит, Р <sub>2</sub> кз	295,6 14,78 41,7	75,1 6,17 17,4	321,5 13,98 39,4	21,2 0,54 1,5	35,47	1	C <sup>Na</sup>	
13	90	песчаник, Р <sub>2</sub> кз	104,2 5,2 32,2	60,2 5,0 31,0	136,9 5,95 36,7	— — —	16,15	0,9	C <sup>Na</sup>	
14	130	песчаник, Р <sub>2</sub> ц	— — —	48,6 4,0 40,2	136,8 5,95 59,8	— — —	9,95	0	C <sup>Na</sup>	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	140	песчаник, P <sub>2</sub> kz	298,6 14,9 53,3	60,8 5,0 17,9	185,1 8,05 28,8	— — —	27,95	1,9	C <sup>Na</sup>
16	74,5	аргиллит, P <sub>2</sub> kz	241,7 12,06 42,1	91,5 7,50 26,2	197,0 8,58 29,9	20,8 0,53 1,8	28,67	1,32	C <sup>Na</sup>
17	65,5	песчаник, P <sub>2</sub> kz	179,4 8,95 38,6	91,5 7,50 32,3	145,0 6,30 27,2	17,4 0,45 1,9	23,2	1,33	C <sup>Na</sup>
18	99	алевролит, P <sub>2</sub> kz	147,5 7,36 34,1	85,4 7,0 32,4	156,0 6,78 31,4	17,4 0,45 2,1	21,59	1,02	C <sup>Na</sup>
19	108	аргиллит, P <sub>2</sub> kz	278,0 14,36 36,1	114,2 8,32 21,0	375,2 16,31 41,1	28,6 0,73 1,8	39,71	0,84	SC <sup>Na</sup>
20	146	аргиллит, P <sub>2</sub> kz	378,6 18,93 38,9	127,3 10,5 21,5	426,9 18,5 38,1	29,1 0,8 1,5	48,73	1	CS <sup>Na</sup>
21	67,5	аргиллит загипсов., P <sub>2</sub> kz	283,5 14,18 52,0	25,2 2,07 7,6	237,5 10,33 38,0	25,1 0,64 2,4	27,22	1,3	S <sup>CaNa</sup>
22	79,0	песчаник загипсов., P <sub>2</sub> u	359,7 17,99 57,2	43,6 3,59 11,4	219,7 9,55 30,3	14,2 0,36 1,1	31,49	1,8	S <sup>CaNa</sup>
23	32	песчаник загипсов., P <sub>2</sub> kz	238,8 13,13 46,0	62,4 5,13 18,0	227,9 9,91 34,7	14,2 0,36 1,3	28,53	1,28	S <sup>Na</sup>
24	44	алевролит, загипсов., P <sub>2</sub> kz	308,3 15,42 38,3	76,1 6,25 15,5	414,1 18,0 44,8	21,7 0,56 1,4	40,23	0,83	S <sup>Na</sup>
25	60	аргиллит загипсов., P <sub>2</sub> u	454,0 22,7 56,1	85,1 7,0 17,3	235,3 10,15 25,1	24,5 0,63 1,5	40,48	2,1	S <sup>Na</sup>
26	36	аргиллит загипсов., P <sub>2</sub> kz	283,8 14,19 40,3	69,5 5,71 16,2	339,4 14,76 41,9	21,6 0,55 1,6	35,21	0,93	S <sup>Na</sup>
27	107	глина за- гипсов., P <sub>2</sub> u	470,7 23,49 47,8	18,0 1,48 3,0	546,0 23,75 48,4	15,6 0,40 0,8	49,12	0,97	S <sup>Na</sup>

служашая показателем генезиса адсорбированных катионов, равна 10,6—46,1 (см. табл. 4, № 1—11). Образцы сильно выветрелых пород (особенно песчаников), отобранные из обнажений, содержат значительно меньшее количество поглощенного натрия, чем образцы, взятые из керна скважин. Учитывая палеогидрогеохимию верхнепермского седиментогенеза, развившуюся в широком развитии минерализованных (натриевых) водоемов, следует полагать, что ПК пород в зоне был перерожден в континентальный из ПК морского типа под воздействием кальцийсодержащих подземных вод.

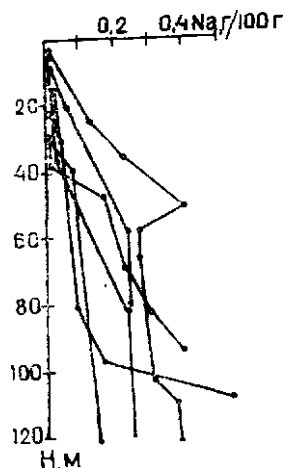


Рис. 10. Изменение концентрации натрия в ПК верхнепермских пород с глубиной

проницаемостью, обеспечивающей относительную сохранность от десорбции компонентов ПК. Содержание магния и калия в ПК пород не зависит от их положения в верхнепермском разрезе и изменяется беспорядочно: Mg — от 0 до 170 мг/100 г, K — от 0 до 30 мг/100 г. С глубиной отмечается отчетливая тенденция роста концентрации натрия в ПК пород (рис. 10).

Характерна очень тесная связь между катионами, находящимися в поглощенном и гидратированном состояниях. Именно в породах с ПК морского типа, богатых адсорбированным натрием, и заключены чистые содовые воды. Эти данные позволяют констатировать, что формирование их вызвано обменно-адсорбционными процессами, протекающими в глинистых породах. Ионно-обменная природа гидрокарбонатных натриевых вод полностью подтверждается и результатами исследований водных вытяжек из верхнепермских пород (табл. 5).

При изготовлении вытяжек в качестве растворителя использовали атмосферные осадки. Соотношение воды и породы составляло 5:1, время настаивания — 1 сут. До опыта образец дробился до размеров преобладающей фракции породы. Как установлено, это наиболее оптимальные условия эксперимента, позволяющие широко использовать данные по водным вытяжкам для решения конкретных гидрогеохимических вопросов [Мартынова, Часовникова, 1976; Формирование..., 1979]. Минерализация гидрокарбонатных вытяжек по сравнению с исходным растворителем (дождевая вода) возросла в 2—3 раза; pH раствора увеличился с 6,4 до 7,8—8,8. По соотношению ионов они относятся к типу II и слабовыраженному типу I. В составе вытяжек этих типов присутствуют главным образом карбонаты и сульфаты кальция и маг-

С увеличением глубины залегания отложений, по мере снижения степени влияния атмосферных факторов, уменьшения скоростей движения подземных вод состав адсорбированных катионов существенно меняется, тогда как смкость обмена пород не претерпевает заметных изменений. В интервале 50—150 м вертикального гидрогеохимического разреза, отвечающем зоне гидрокарбонатных натриевых вод, концентрация поглощенного натрия резко возрастает (до 40—60%, или 0,32—0,43 г/100 г), а кальция или уменьшается, или остается на прежнем уровне (0—0,4 г/100 г). Отношение  $(Ca + Na + K)$  обычно меньше единицы (0—0,98), иногда до 1,3—1,9 (см. табл. 4, № 12—18).

Максимальные концентрации натрия установлены в глинах и аргиллитах, что обусловлено их весьма низкой поровой

Химический состав исходного растворителя и водных вытяжек из верхнепермских пород

№	Пункт и глубина пробы, м	Порода, возраст	рН	Сумма ионов, г/л	Компоненты, мг/л, % экв						Индекс состава воды
					HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
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	2,40 20,0	не обн.	SC <sub>II</sub> <sup>MgCa</sup>
Водные вытяжки											
2	Тузлукушера, 31	аргиллит Р <sub>2II</sub>	8,01	197,2	120,8 77,9	23,0 18,9	2,84 3,2	18,8 38,2	4,62 15,4	27,1 46,4	C <sub>I</sub> <sup>CaNa</sup>
	Разность, мг/л			+124,6	+90,3	0	+2,14	+2,8	+2,22	+27,1	
3	Там же, 45,5	песчаник, Р <sub>2II</sub>	7,85	171,3	91,5 65,2	33,6 30,4	3,55 4,4	20,8 49,1	5,35 20,3	16,5 31,6	SC <sub>II</sub> <sup>MgNaCa</sup>
	Разность, мг/л			+92,7	+61,0	+10,6	+2,85	+4,8	+2,95	+16,5	
4	Чуганак, 90	песчаник, Р <sub>2KZ</sub>	8,72	351,8	226,0 85,2	23,0 11,1	5,67 3,7	1,20 1,4	0,73 1,4	95,2 97,2	C <sub>I</sub> <sup>Na</sup>
	Разность, мг/л			+279,2	+195,5	0	+4,97	-14,8	-1,67	+95,2	
5	Малый Кельтей, 140	песчаник, Р <sub>2II</sub>	8,81	390,9	234,0 76,5	42,3 17,5	10,6 6,9	2,0 2,2	не обн.	102,0 97,8	C <sub>I</sub> <sup>Na</sup>
	Разность, мг/л			+318,3	+203,5	+19,3	+9,9	-14,0	-2,40	+102,0	
6	Новотавларого, 75	песчаник, Р <sub>2II</sub>	8,41	218,9	100,1 57,3	54,8 39,9	2,84 2,8	16,4 30,5	не обн.	44,8 69,5	SC <sub>I</sub> <sup>CaNa</sup>
	Разность, мг/л			+146,3	+69,6	+31,8	+2,14	+0,4	-2,4	+44,8	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	Нуреев, 60	артезиит $P_{20}$	8,62	471,5	170,0	158,0	4,96	17,6	3,89	111,0	$CS_{II}^{X_2}$
	Разность, ккал			-491,9	+145,5	+135,2	-4,26	+1,6	+1,49	+11,0	
8	Там же, 95	артезиит $P_{20}$	8,71	713,2	194,2	166,1	7,1	52,1	1,2	162,2	$SC_{II}^{X_2}$
	Разность, ккал			-642,6	+193,7	+222,4	-6,4	-29,5	-1,2	+163,2	

Примечание. Знак «-» — уменьшение концентрации компонента после взаимодействия с исходным раствором, а знак «+» — увеличение.



ния, в то время как карбонаты натрия отсутствуют или имеют явно подчиненное положение (см. табл. 5, № 2, 3). Кроме того, значительное место среди вытяжек занимают растворы чистого содового типа (до 90—95%  $\text{NaHCO}_3$ , № 4, 5).

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 обменно-адсорбционными явлениями в системе вода — порода связаны водные вытяжки (и подземные воды) гидрокарбонатного натриевого состава. На эту связь, в частности, указывает наблюдаемое в процессе опыта поглощение из раствора кальция и магния с одновременным переходом в него эквивалентного количества натрия и калия. В некоторых вытяжках отмечалось почти полное поглощение щелочноземельных элементов, перешедших в раствор за счет растворения карбонатов, а также поглощения этих же элементов из исходного растворителя. Все это указывает, с одной стороны, на высокую способность верхнепермских пород к катионному обмену и большую скорость протекания процесса, а с другой — на подчиненность его принципу эквивалентности взаимодействующих ионов, вытекающему из закона действующих масс.

Надо отметить близость химического состава водных вытяжек из пород и циркулирующих в них подземных вод (табл. 6). Всем пробам подземных вод гидрокарбонатного натриевого состава соответствуют вытяжки того же состава (№ 4—6). Естественно, при

Таблица 6

Химический состав водных вытяжек и гидрокарбонатных подземных вод

№ пробы	Водные вытяжки	Подземные воды
1	М 0,15 $\frac{\text{HCO}^{\circ}93 \text{ Cl } 7}{\text{Ca } 58 \text{ Mg } 32 \text{ Na } 10}$	М 0,34 $\frac{\text{HCO}^{\circ}88 \text{ SO}^{\circ}6 \text{ Cl } 6}{\text{Ca } 75 \text{ Mg } 14 \text{ Na } 11}$
2	М 0,14 $\frac{\text{HCO}^{\circ}55 \text{ SO}^{\circ}25 \text{ Cl } 10}{\text{Ca } 50 \text{ Mg } 33 \text{ Na } 8}$	М 0,62 $\frac{\text{HCO}^{\circ}77 \text{ SO}^{\circ}21 \text{ Cl } 2}{\text{Ca } 44 \text{ Mg } 42 \text{ Na } 14}$
3	М 0,18 $\frac{\text{HCO}^{\circ}61 \text{ SO}^{\circ}24 \text{ Cl } 15}{\text{Ca } 44 \text{ Mg } 34 \text{ Na } 22}$	М 0,3 $\frac{\text{HCO}^{\circ}95 \text{ SO}^{\circ}3 \text{ Cl } 2}{\text{Mg } 49 \text{ Ca } 20 \text{ Na } 22}$
4	М 0,2 $\frac{\text{HCO}^{\circ}78 \text{ SO}^{\circ}19 \text{ Cl } 3}{\text{Na } 46 \text{ Ca } 37 \text{ Mg } 17}$	М 0,46 $\frac{\text{HCO}^{\circ}90 \text{ SO}^{\circ}9 \text{ Cl } 1}{\text{Na } 44 \text{ Mg } 33 \text{ Ca } 23}$
5	М 0,39 $\frac{\text{HCO}^{\circ}77 \text{ SO}^{\circ}17 \text{ Cl } 6}{\text{Na } 98 \text{ Ca } 2}$	М 0,64 $\frac{\text{HCO}^{\circ}89 \text{ SO}^{\circ}8 \text{ Cl } 3}{\text{Na } 94 \text{ Ca } 4 \text{ Mg } 2}$
6	М 0,14 $\frac{\text{HCO}^{\circ}97 \text{ Cl } 3}{\text{Na } 97 \text{ Ca } 2 \text{ Mg } 1}$	М 0,5 $\frac{\text{HCO}^{\circ}94 \text{ SO}^{\circ}5 \text{ Cl } 1}{\text{Na } 93 \text{ Ca } 5 \text{ Mg } 2}$
7	М 0,35 $\frac{\text{HCO}^{\circ}93 \text{ Cl } 7}{\text{Na } 97 \text{ Ca } 2 \text{ Mg } 2}$	М 0,5 $\frac{\text{HCO}^{\circ}84 \text{ SO}^{\circ}15 \text{ Cl } 1}{\text{Na } 85 \text{ Ca } 9 \text{ Mg } 6}$

сравнительном анализе этих растворов обнаруживаются и некоторые различия, вызванные как условиями самого эксперимента, так и характером литолого-гидрогеохимического опробования. В частности, более низкая минерализация вытяжек относительно подземных вод объясняется небольшой продолжительностью опыта (односуточное настаивание), при котором не достигается равновесия в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ .

Проводя такое сопоставление, следует также учитывать, что водная вытяжка, по существу, представляет точечное опробование. Процессы же, под влиянием которых формируется химический состав подземных вод, многообразны и включают помимо растворения, выщелачивания и катионного обмена смешение вод, кристаллизацию солей и др. Показателен, на наш взгляд, следующий пример. В одной из скважин при суммарном опробовании верхнеказанских и уфимских песчаников, залегающих на глубине 87—141 м, была получена гидрокарбонатно-сульфатная кальциево-натриевая вода типа II с минерализацией 1,7 г/л. Водные вытяжки из верхнеказанских песчаников с глубины 90 м и уфимских песчаников с глубины 130 м по составу являются соответственно гидрокарбонатной натриевой типа I с минерализацией 0,35 г/л и сульфатной натриево-кальциевой типа II с минерализацией 2,5 г/л. Нетрудно заметить, что при смешении водных вытяжек можно получить раствор, по составу близкий к воде скважины.

В природных условиях метаморфизации подвергаются мало-минерализованные гидрокарбонатные кальциевые воды, проникающие из верхних (несодоносных) горизонтов в породы с морским обликом поглощенных 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. В связи с изложенным становится понятной движущая сила механизма, контролирующего соотношения между щелочными и щелочноземельными компонентами в гидрокарбонатных водах (см. рис. 7, 8).

Процессы катионного обмена, как уже указывалось, имеют обратимый характер, поэтому гидрокарбонатные натриевые воды неустойчивы и 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 гидрокарбонатные кальциевые. Поэтому чистые содовые воды на территории Урало-Поволжья не имеют регионального развития и практически никогда не встречаются в естественных водопоявлениях на поверхности.

Условия для формирования гидрокарбонатных натриевых 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 водоемах с различной соленостью (вплоть до рассольных) относится формирование ПК терригенных пород морского типа ( $rNa > rCa$ ). 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 большей части территории Волго-Уральского бассейна господствовал континентальный режим, кратко-временно прерванный во время акагыльской морской трансгрессии. Седиментогенные воды пермских отложений неоднократно сильно разбавлялись и к настоящему времени полностью вытеснены и замещены инфильтрогенными. Это же относится и к поровым растворам, которые, как свидетельствуют специальные исследования, 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 минерализации, хлоридном или сульфатном составе, а при наличии палеоводоемов содового типа — о гидрокарбонатном натриевом 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 гидрокарбонатным магниевым и кальциевым составом с минерализацией 0,5—0,9 г/л. Иногда они хлоридные натриевые и магниевые или сульфатные магниевые с минерализацией 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. Поглощенный натрий в хорошо водопроницаемых их разностях в верхней гидрогеодинамической зоне практически нацело обменян на кальций метеогенных вод. Вымытыми из пород этой зоны оказались и легкорастворимые сульфатные соли. В такой гидрогеологической обстановке высокая концентрация натрия в ПК верхнепермских терригенных пород могла сохраниться лишь в специфических условиях, характеризующихся существенно глинистым типом разреза, а следовательно, слабыми фильтрационными свойствами и невысокой водообильностью пород. Именно здесь и образуются содовые воды.

Значительно более благоприятная обстановка для сохранения натрия в ПК верхнепермских пород и сульфата кальция в них создалась в зоне затрудненной циркуляции, где, как показано далее, в результате ионообменных процессов формируются соленые сульфатные натриевые воды.

Таким образом, гидрокарбонатные натриевые воды представляют закономерный результат геохимической эволюции подземной гидросферы. Они сформировались после того, как из морских и лагунно-континентальных терригенных пермских отложений были вытеснены седиментационные рассолы, вымыты хлоридные и сульфатные соли и создались необходимые условия для протекания реакции межфазового обмена кальция инфильтрационных вод на адсорбированный натрий пород.

## ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛЫХ СОДОВЫХ ВОД

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  $\text{CO}_2$  термометаморфическим путем. Поэтому провинциями углекислых вод являются альпийские горные сооружения, современные геосинклинальные системы, а также древние орогены, омоложенные и активизированные в кайнозое.

Углекислые воды отличаются исключительным геохимическим разнообразием. Минерализация их обычно колеблется в пределах 1—35 г/л, содержание  $\text{CO}_2$  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 4 классам: гидрокарбонатному, сульфатно-гидрокарбонатному, хлоридно-гидрокарбонатному и хлоридному. Среди них особый геохимический (и лечебный) интерес представляют содовые воды гидрокарбонатного натриевого и хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава соответственно боржомского и ессентукского типов. Представителями последнего в Грузии служат минеральные воды Зварс, Дзау и Важа-Цкаро. Месторождения указанных типов вод явились главными объектами наших исследований. Эти воды занимают одно из ведущих мест среди гидроминеральных ресурсов Кавказа и Предкавказья. Проблема их формирования и происхождения обсуждается давно, однако до настоящего времени многие аспекты ее однозначно не решены и трактуются с различных позиций (И. М. Буачидзе, В. В. Иванов, И. Я. Пантелеев, Е. В. Посохов, Н. И. Толстухин, Е. Г. Потапов, И. Н. Тугуши, С. С. Чихлидзе и др.). Разобрать и критически рассмотреть все взгляды по этой проблеме сложно и в данном случае нецелесообразно. Отметим лишь, что на нынешнем этапе главными концепциями, конкурирующими между собой, являются обменно-адсорбционная и гидролитическая.

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 соотношением породы к воде (п/в) 1/5 или 1/1, дают самые общие представления о количестве и составе содержащихся в породе водорастворимых солей.

Известно, что при прочих условиях состав и минерализация водных и других видов вытяжек изменяются в зависимости от величины соотношения п/в. В обычных водных вытяжках ионно-солевой комплекс породы меняется. Если вытяжка приготовлена не на дистилляте, а водным раствором, равновесие в системе устанавливается за счет 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 измененным ионно-солевым комплексом породы.

Теоретически можно представить себе такой водный раствор, который при взаимодействии с породой в определенных физико-химических условиях не будет претерпевать никаких химических изменений, равно как и порода. Концентрация солей (ионов) в таком растворе соответствует равновесию с неизменным 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 11 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. Внося 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  $\text{CO}_2$ . Опыт производится следующим образом: в баллон емкостью около 1500 см<sup>3</sup> помещается измельченная порода и вода с весовым соотношением 1:1. Баллон заполняется суспензией примерно на 2/3 объема с тем, чтобы оставалось пространство для перемешивания фаз. Туда же опускается металлическая трубка (2) диаметром 15 мм, на верхний конец которой надвигается резиновое кольцо (5), удерживающее трубку в подвешенном состоянии и обеспечивающее герметизацию горлышка баллона. Трубка перфорирована в двух местах. Нижняя перфорированная часть трубки обертывается 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), снабженная 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 избалтывается.

Давление газа регулируется редуктором, снабженным манометром. Оно постепенно увеличивается до нужного значения и далее поддерживается постоянным до конца опыта. Продолжительность опыта зависит от степени раздробленности породы. В наших опытах при размере частиц менее 1 мм равновесное состояние в системе вода—порода—газ достигалось за 30—40 мин. После окончания механического избалтывания 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 котором помещается порода с водой и куда подается углекислый газ. Этим самым исключается выпадение в осадок малоустойчивых карбонатов и возникновение обратных процессов ионного обмена, что, как показали специальные опыты, имеет

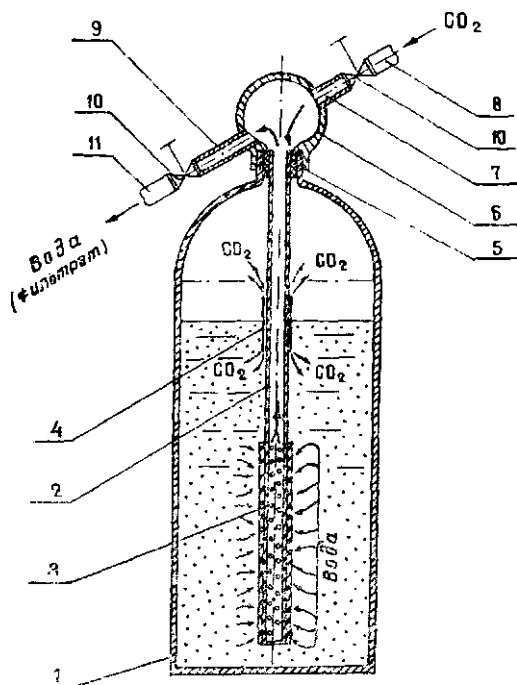


Рис 11. Аппарат для исследования системы порода—вода—газ

1 — баллон; 2 — перфорированная трубка; 3 — фильтр бумажный; 4 — резиновый клапан; 5 — резиновое кольцо; 6 — головка; 7 — патрубок для подачи газа; 8 — резиновый шланг; 9 — патрубок для слива фильтрата; 10 — вентили; 11 — шланг

место при фильтровании углекислотной суспензии обычным методом, при нормальных атмосферных условиях, особенно если фильтруется богатая глинистыми минералами суспензия. Таким образом, минерализация и химический состав полученного из сифона фильтрата соответствуют равновесному состоянию с твердой фазой при заданных условиях опыта (температура, давление  $\text{CO}_2$ ).

Опыты по физическому моделированию в системе порода—вода—углекислота осуществлялись путем приготовления углекислотных вытяжек с нарастающим соотношением п/в, 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 температуру и газонасыщенность и перемещается в геохимически однородной среде. В соответствии с этим вытяжки представляли последовательно (ступенчато) из параллельных навесок одной и той же породы. Например, для получения углекислотной вытяжки с соотношением п/в=2/1 используется оставшийся от предыдущей вытяжки фильтрат (после химического анализа), где величина п/в=1/1. Аналогичным образом оставшийся после химического анализа фильтрат вытяжки с соотношением п/в=2/1 используется для приготовления вытяжки с соотношением п/в=3/1 и т. д. Приготовление начальной вытяжки (п/в=1/1) производится с использованием дистиллированной воды.

Опыты при разных соотношениях п/в производятся на пробах пород с естественной влажностью (или с учетом ее 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 солевого (порового) раствора, удерживаемого породой, водорастворимых солей в твердой фазе и адсорбированных глинистыми частицами ионов. Если допустить, что подземная вода формирует свой состав в толще осадочных пород, в которой водорастворимые соли (не имея в виду труднорастворимые карбонаты) находятся только лишь в поровом растворе (наиболее распространенный случай), то в результате взаимодействия вод с такими породами не могут сформироваться воды с минерализацией, превышающей минерализацию порового раствора, т. е. концентрации и состав последнего является тем пределом, к которому будет приближаться состав вод, циркулирующих в данных отложениях [Бунеев, 1956]. В случае, когда наряду с солями, находящимися в поровом растворе, в породе присутствуют те же соли в форме твердых кристаллов, подземная вода в этой толще может обогащаться соответствующими солями вплоть до полного насыщения.

Из вышесказанного ясно, что при физико-химическом моделировании процессов формирования (или преобразования) хими



ческого состава подземных вод на пути фильтрации небезразлично состояние исследуемой породы (с естественной влажностью или воздушно-сухое). Нетрудно видеть, что при высыхании породы соли, находящиеся до этого только в поровом растворе, перейдут в твердую фазу, и вследствие этого коренным образом изменится природный гидрогеохимический облик породы. Последовательное растворение кристаллов легкорастворимых солей при возрастающих величинах п/в будет способствовать возникновению фактора «солевого эффекта», что, безусловно, повлияет на ход обменно-адсорбционных процессов и не позволит получить вытяжку, отвечающую равновесному состоянию с неизменным ионно-солесым 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 — водонмещающие породы в естественном их залегании и так содержат в твердом виде легкорастворимые хлориды, сульфаты и пр.

### Общие закономерности накопления соды в углекислой среде

Чтобы иметь суждение о карбонатном равновесии в системе вода—карбонатная (карбонатизированная) порода—углекислота, нами был произведен специальный опыт для определения растворимости  $\text{CaCO}_3$  в воде при давлении  $\text{CO}_2$ , равном 0,4 МПа, и температуре около  $11^\circ\text{C}$ , т. е. в тех же условиях, в каких осуществлялись все эксперименты на породах. Для этого был использован размельченный до фракции менее 1 мм химически чистый кальцит. Получен следующий результат: величина растворимости карбоната кальция в дистиллированной воде составила 1,350 г/л, которой соответствует содержание в воде 2,187 г/л  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , т. е. по 27,0 мг-экв/л кальция и гидрокарбоната.

Ознакомимся теперь с данными первого эксперимента, в основном выявившего динамику процессов взаимодействия вод с породами морского генезиса в присутствии  $\text{CO}_2$ . 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 ее составляет 15%  $\text{CO}_2$ , естественная влажность — 9,4%. Пропитана она поровым раствором, имеющим сходство с морской водой: он имеет сульфатно-хлоридный магниено-натриевый состав с минерализацией 28 г/л. Сумма обменных катионов составляет 24,2 мг-экв/100 г ( $\text{Na}^+$  10,6,  $\text{Mg}^{2+}$  3,2,  $\text{Ca}^{2+}$  10,4 мг-экв на 100 г).

Изменение химического состава углекислотных вытяжек из алевролита в зависимости от величины соотношения п/в (месторождение Дзау)

п/в	Главные ионы, мг-экв/л						NaHCO <sub>3</sub> , мг/л	Формула химического состава
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>		
1/100	14,0	0,4	0,3	14,0	нет	0,7	нет	М 1,2 $\frac{\text{HCO}_3^{95}}{\text{Ca } 95}$
1/40	18,4	0,1	0,4	18,0	0,2	0,7	25	М 1,5 $\frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 95}$
1/20	22,6	0,1	0,6	20,0	2,0	1,3	59	М 1,9 $\frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 87 \text{ Mg } 9}$
1/10	24,0	0,2	0,6	15,5	2,5	6,8	504	М 2,0 $\frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca } 75 \text{ Na } 15 \text{ Mg } 19}$
1/5	39,0	4,8	1,0	16,5	5,5	13,8	672	М 2,8 $\frac{\text{HCO}_3^{84} \text{ SO}_4^{13}}{\text{Ca } 46 \text{ Na } 38 \text{ Mg } 16}$
1/2	43,4	3,8	2,4	12,5	6,5	30,6	2050	М 4,0 $\frac{\text{HCO}_3^{87} \text{ SO}_4^{8}}{\text{Na } 62 \text{ Ca } 25 \text{ Mg } 13}$
1/1	55,2	1,6	4,4	9,0	4,4	47,8	3511	М 4,9 $\frac{\text{HCO}_3^{92} \text{ Cl } 7}{\text{Na } 78 \text{ Ca } 15}$

В таблице 7 приведены данные химического анализа углекислотных вытяжек из алевролита при разных соотношениях п/в. Из таблицы видно, что по мере возрастания величины п/в от 1/100 до 1/1 повышается концентрация всех ионов за исключением кальция. До величины п/в=1/20 содержание этого иона растет эквивалентно с ростом концентрации гидрокарбонат-иона. Затем поведение их существенно различается: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> растет от 22,6 до 55,2 мг-экв/л, а кальция — снижается от 20 до 9 мг-экв/л. Это обстоятельство, очевидно, может быть объяснено тем, что при значительном преобладании количества воды над таковым породы ведущим процессом является растворение CaCO<sub>3</sub>, а доля участия катионного обмена в этих случаях минимальна. Об этом свидетельствуют данные углекислотных вытяжек в интервале соотношения п/в от 1/100 до 1/20. Дальнейшее повышение величины п/в вызывает резкое увеличение концентрации натрия в растворе вследствие того, что процесс обмена кальция воды на поглощенный натрий породы значительно усиливается. Все это вызывает изменение гидрокарбонатного кальциевого состава раствора в гидрокарбонатный натриевый, т. е. содовый тип.

Наблюдаемый факт метаморфизации катионного состава углекислотной вытяжки с одновременным увеличением концентрации ионов Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и величины минерализации может быть объяснен восстановлением растворяющей способности раствора по отноше-

нию к  $\text{CaCO}_3$  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 мг-экв/л (3,367 г/л) при п/в=1/1. Эта величина в два раза превосходит экспериментально определенную концентрацию  $\text{HCO}_3^-$  при растворении химически чистого  $\text{CaCO}_3$  в углекислой воде, составляющую 27 мг-экв/л.

Как было отмечено, эти вытяжки производились из параллельных навесок одной и той же пробы породы с возрастающим соотношением п/в. Теперь нас интересуют результаты углекислотных вытяжек из разных пород с одинаковым соотношением п/в. Такие опыты осуществлены на пробах пород, отобранных из кернов скважины месторождений углекислых минеральных вод Боржоми, Зваре, Дзау (Джава), Важас-Цкаро и Ессентуки (село Новоблагодатное).

Как видно из табл. 8, углекислотные вытяжки из пород, содержащих в своем составе обменные ионы натрия (опыты 1—4), имеют гидрокарбонатный или хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав. Минерализация их находится в прямой зависимости от количества натрия в ПК. Прямая зависимость обнаруживается также между количеством обменного натрия и концентрацией соды в растворе. Как и следовало ожидать, концентрация кальция (а следовательно, и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) в этих вытяжках вследствие адсорбции во много раз меньше, чем это отвечает растворимости  $\text{CaCO}_3$  при данных условиях опытов.

Вытяжки же из пород, лишенных обменных ионов натрия (опыты 5—6), отличаются крайне незначительным содержанием соды, не превышающим 0,3 г/л, тогда как в опыте 1 проба породы (аргиллит) с содержанием обменного натрия в количестве 17,1 мг-экв/100 г породы дает вытяжку содового состава с минерализацией 7,7 г/л. Все это связано с тем, что в момент соприкосновения дистиллированной воды с породой в углекислой газовой среде, в первую очередь, происходит растворение  $\text{CaCO}_3$ , а затем часть ионов кальция воды вступает в обменную реакцию с поглощенным натрием. Уход гидратированного кальция в ПК создает предпосылки для растворения новой порции  $\text{CaCO}_3$  с последующим обменом кальция воды на натрий породы.

Известно, что при растворении  $\text{CaCO}_3$  в воде появляются эквивалентные количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  и что катионный обмен происходит в эквивалентных количествах. В соответствии с этим, если в равновесном растворе концентрация  $\text{HCO}_3^-$  составляет 90 мг-экв/л (опыт 1), это значит, что при растворении  $\text{CaCO}_3$  в воду перешло такое же количество ионов кальция. Поскольку в данном случае содержание ионов кальция в воде составляет всего лишь 6 мг-экв, мы вправе считать, что 84 мг-экв кальция (разность между величинами концентраций  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) есть то количество последнего, которое из воды перешло в ПК взамен эквивалентного количества ионов натрия.

Состав углекислотных вытяжек и ПК пород месторождений минеральных вод Грузии и КМВ

№ образца	Место отбора пробы	Порода	Кислотность, (СO <sub>2</sub> в %)	Полное содержание катионов, мг-экв/100 г					Главные ионы вытяжек, мг-экв/л						Σ/Σ	Формула химического состава
				Na + K	Mg <sup>2+</sup> + Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Na + K	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
1	Бадра, скв. 29, глуб. 210 м	архейный известняк	5,8	17,1	2,2	8,2	27,5	83,9	2,1	5,9	0,5	1,5	91,0	4,6	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}^0_{95}}{\text{Na}^1 \text{Cl}^6}$	
2	с. Писибельское (КМВ), скв. 11, глуб. 287 м	мергель	6,1	15,2	4,3	9,2	28,7	78,1	7,2	7,5	13,5	8,8	48,0	2,8	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}^0_{52} \text{Cl}^{39}}{\text{Na}^5 \text{Cl}^8}$	
3	Бадрамин	мергель	7,1	9,4	0,3	4,7	11,7	31,9	0,7	6,4	0,8	0,8	37,4	2,5	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}^0_{95}}{\text{Na}^4 \text{Cl}^1}$	
4	Дзави, скв. 44, глуб. 5,5 м	мергель	11,3	7,1	2,4	5,7	15,2	59,8	0,8	4,8	23,0	5,1	38,0	2,7	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}^0_{58} \text{Cl}^{41}}{\text{Na}^1 \text{Cl}^7}$	
5	В. с. скв. 11, глуб. 15 м	палеоген-неог.	28,2	икт	0,5	3,5	1,1	5,4	8,5	24,1	0,2	1,5	32,3	0,3	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}^0_{96}}{\text{Ca}^7 \text{Mg}^1}$	
6	В. с. скв. 25, глуб. 48	палеоген	4,5	икт	0,8	1,2	2,0	3,2	0,4	28,0	0,1	1,1	30,6	0,1	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}^0_{95}}{\text{Ca}^5 \text{Mg}^3}$	

Во всех углекислотных вытяжках содового состава концентрация кальция значительно занижена по сравнению с теми значениями, которые наблюдаются в вытяжках с незначительным содержанием соды (опыты 5 и 6). Нет сомнения в том, что сода понижает растворяющую способность воды по отношению к  $\text{CaCO}_3$ ; однако следует учесть и то обстоятельство, что при этом определенную роль может играть и ПК. В жидкой фазе системы содовая вода—карбонатизированная порода с ПК концентрация кальция не может одновременно соответствовать равновесию с карбонатной массой породы, с одной стороны, и ее ПК—с другой. Тем более, что речь идет о двух сопряженных обратимых процессах, подчиняющихся закону действующих масс.

Возвращаясь к рассмотрению табл. 7, мы видим, что в интервале соотношения п/в от 1/100 до 1/1 концентрация соды неуклонно возрастает, достигая 3,5 г/л при п/в=1/1. Очевидно, что дальнейшее повышение величины п/в будет сопровождаться концентрированием этой соли в вытяжках.

Поставлена задача — проследить за ходом накопления соды в вытяжках, повышая для этого величину п/в до тех пор, пока не будет достигнут предел концентрирования  $\text{NaHCO}_3$  в углекислотной вытяжке. Пробы пород (весом по 6 кг) для проведения таких экспериментов были отобраны на трех месторождениях углекислых минеральных вод: Дзау, Зваре и Важас-Цкаро. Эти воды соляно-щелочного (хлоридно-гидрокарбонатного натриевого) состава приурочены к разным по возрасту и литологическому составу морским отложениям. Сами пробы пород отличаются друг от друга карбонатностью и составом обменных катионов (табл. 9). Условия опытов были одинаковыми:  $P_{\text{CO}_2}$  0,4 МПа;  $t$  10—12°C; степень размельченности пород менее 1 мм; продолжительность механического взбалтывания суспензии 4 часа; интервал соотношения п/в от 1/5 до 5/1.

Проанализируем кратко полученные результаты, которые при-

Т а б л и ц а 9

**Карбонатность и состав обменных катионов горных пород**

№ опыта	Место отбора пробы	Порода, возраст	Карбонатность ( $\text{CO}_2$ , %)	Поглощенные катионы, мг-экв/100 г			
				Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	сум-ность ПК
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	глинистый сланец	20,3	нет	0,5	0,7	1,2

Изменение химического состава углекислотных вытяжек из пород в зависимости от соотношения п/в месторождения Зваре (мергель)

п/в	Компоненты, мг-экв/л							NaHCO <sub>3</sub> , г/л	М, г/л	Индекс состава воды
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	сумма			

Месторождение Зваре (мергель)

1/5	38,0	2,3	нет	22,0	3,1	15,2	80,6	1,3	3,2	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>
1/1	62,0	3,0	0,1	12,0	1,1	52,0	130,2	4,2	5,1	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
2/1	82,0	5,8	0,1	8,0	2,5	76,9	174,8	6,0	7,2	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
3/1	94,0	8,9	0,2	8,0	3,7	91,4	206,2	6,9	8,7	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
4/1	98,0	10,1	0,3	9,0	2,6	96,8	216,8	7,3	9,2	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
5/1	99,0	11,8	0,4	8,0	2,6	98,6	222,4	7,6	9,2	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>

Месторождение Дзау (алевролит)

1/5	42,0	0,1	0,3	20,1	2,0	20,3	84,8	1,7	3,4	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
1/1	79,1	0,4	1,4	12,2	2,6	66,1	161,8	5,4	6,9	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
2/1	113,3	0,7	2,2	12,0	3,2	101,0	232,4	8,2	9,6	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
3/1	142,2	1,2	3,8	12,0	2,8	132,2	294,0	10,7	12,1	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
4/1	163,9	0,8	4,2	11,8	2,8	154,3	337,8	11,5	14,0	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>
5/1	180,7	1,4	6,1	11,8	2,0	174,4	376,4	14,0	15,5	C <sub>1</sub> <sup>Na</sup>

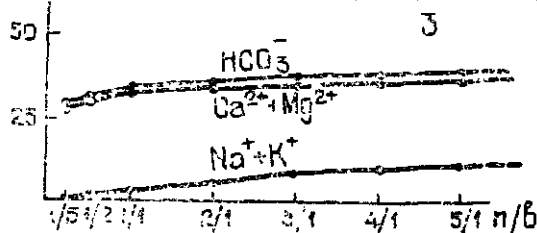
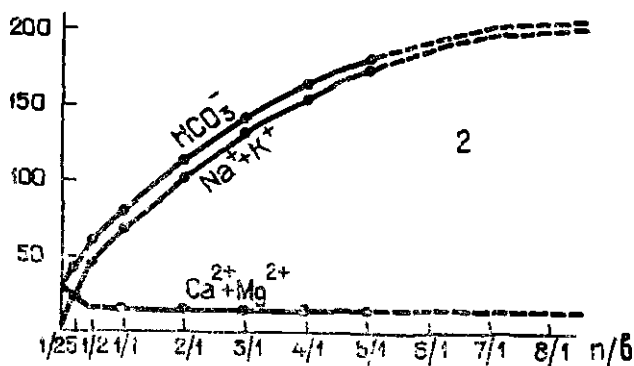
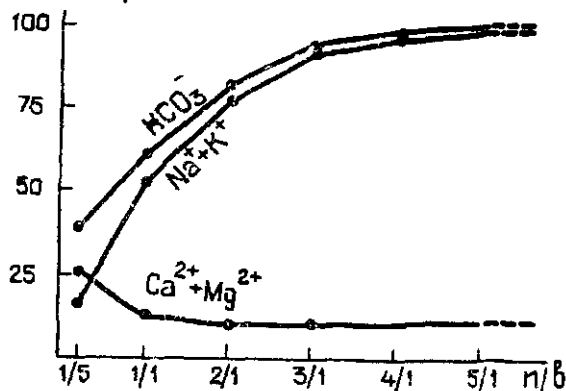
Месторождение Ваяс-Цкаро (глинистый сланец)

1/5	28,0	0,2	нет	21,5	6,4	0,3	56,4	нет	2,2	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>
1/1	33,0	1,4	0,2	26,5	5,7	2,4	69,2	нет	2,7	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>
2/1	34,0	1,8	0,8	26,0	6,9	3,7	73,2	нет	2,9	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>
3/1	36,0	3,0	1,4	27,0	6,6	6,8	80,8	0,02	3,2	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>
4/1	37,0	3,8	2,0	27,8	6,9	8,1	85,6	0,2	3,3	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>
5/1	36,0	4,0	2,3	27,6	7,1	6,8	86,8	0,2	3,4	C <sub>1</sub> <sup>Ca</sup>

ведены в табл. 10 и для большей наглядности показаны в виде графиков (рис. 12).

**Опыт 1.** Углекислотные вытяжки из верхнемелового мергеля месторождения Зваре (скв. 29, глуб. отбора 290 м) для разных отношений п/в показали, что предел концентрирования интересующих нас ионов Na<sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> здесь практически достигается при величине п/в 4/1—5/1. Дальнейшее повышение отношения п/в существенно не изменит их концентрацию в вытяжках, составляющую соответственно 96,6 и 99,0 мг-экв/л.

Ионы, мг-экв/л



Р и с. 12. Изменение состава углекислотных вытяжек из пород месторождений: Зваре (1), Дзау (2), Важас-Цкаро (3)

Таким образом, найдена такая концентрация этих ионов (т. е. соды), которая больше не возрастет при дальнейшем контактировании полученного раствора с неизменной («свежей») породой при данных условиях опыта. Как и следовало ожидать, параллельно с ростом концентрации соды концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  снижалась от 22,0 до 8,0 мг-экв/л.

**Опыт 2.** Проба породы (алевролит) взята из миоценовых отложений месторождения Дзау (скв. 47, глубина отбора 142 м). Сопоставление данных этого опыта (см. табл. 10) с данными опыта 1 показывает, что по характеру изменения концентраций отдельных ионов в вытяжках с возрастающим соотношением п/в они идентичны. Различие состоит в том, что по сравнению с данными опыта 1 при п/в=5/1 концентрация ионов натрия и гидрокарбоната в углекислотной вытяжке здесь значительно больше—соответственно 174,4 и 180,7 мг-экв/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.

Следует отметить, что нам не удалось довести второй опыт до конца, т. е. до постоянства концентраций отмеченных ионов, так как увеличение соотношения п/в более чем 5/1 было связано с определенными трудностями. Однако графическая экстраполяция полученных результатов показывает, что «содовое равновесие» в этом опыте будет достигнуто при п/в 8/1, при котором равновесная с неизменной породой концентрация соды составит примерно 200 мг-экв/л, или 16,8 г/л.

**Опыт 3.** Проба породы (глинистый сланец нижнего мела) отобрана на месторождении минеральной воды Ваяс-Икаро (скв. 8, глубина отбора 180 м). В отличие от рассмотренных опытов в этом случае мы имеем дело с карбонатной породой, практически лишенной обменных катионов (см. табл. 9). При любых значениях величины п/в вытяжки имеют гидрокарбонатный кальциевый состав и относительно низкую минерализацию, не превышающую 3,4 г/л. Причем равновесная с породой концентрация кальция составляет 27,8 мг-экв/л и почти точно соответствует величине растворимости  $\text{CaCO}_3$  при  $P_{\text{CO}_2}$  0,4 МПа. То же самое можно сказать относительно концентрации  $\text{HCO}_3^-$ , она также мала (37 мг-экв/л), тогда как в опытах 1 и 2 при одинаковых значениях п/в=5/1 количество  $\text{HCO}_3^-$  в равновесных с породами водных растворах достигает соответственно 99,0 и 180,7 мг-экв/л. Эти различия могут быть объяснены на основании общих закономерностей, которым подчинены обменно-адсорбционные процессы.

Выше не раз подчеркивалось, 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  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , уравнение имеет следующий вид [Горбунов, 1948]:

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

где  $X_{\text{Na}}$  и  $X_{\text{Ca}}$  — количество обменных катионов в породе;

$C_{\text{Na}}$  и  $C_{\text{Ca}}$  — концентрация катионов в растворе;

$K$  — константа равновесия.



Данные всех трех опытов находятся в хорошем соответствии с количественными показателями ПК соответствующих проб пород. Там, где емкость его весьма низкая (опыт 3), концентрация  $\text{NaHCO}_3$  в углекислотной вытяжке не превышает 0,2 г/л. Из табл. 9 видно, что в ПК мергеля (опыт 1) величина  $\frac{X_{\text{Na}}}{\sqrt{X_{\text{Ca}}}}$  равна 2,64  $\left(\frac{7,1}{\sqrt{7,2}}\right)$  и алевролита (опыт 2) — 3,83  $\left(\frac{14,7}{\sqrt{10,2}}\right)$ . В равновесной с породой вытяжке из мергеля при  $p/v=5/1$  величина отношения

$\frac{C_{\text{Na}}}{\sqrt{C_{\text{Ca}}}}$  составляет 24,78  $\left(\frac{98,6}{\sqrt{2,84}}\right)$ , в аналогичной вытяжке из алевролита — 50,58  $\left(\frac{174,4}{\sqrt{11,8}}\right)$ . Константа равновесия 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 наших экспериментах. Чтобы основательно в этом убедиться, были проведены углекислотные вытяжки из модельной смеси:

карбонатизированная терригенная порода с поглощенным 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  $\text{CaCO}_3$  и катионного обмена между кальцием воды и поглощенным натрием породы. Пока, не вдаваясь в детали, отметим, что результаты этого эксперимента полностью подтверждают

Ионы, мг-экв/л

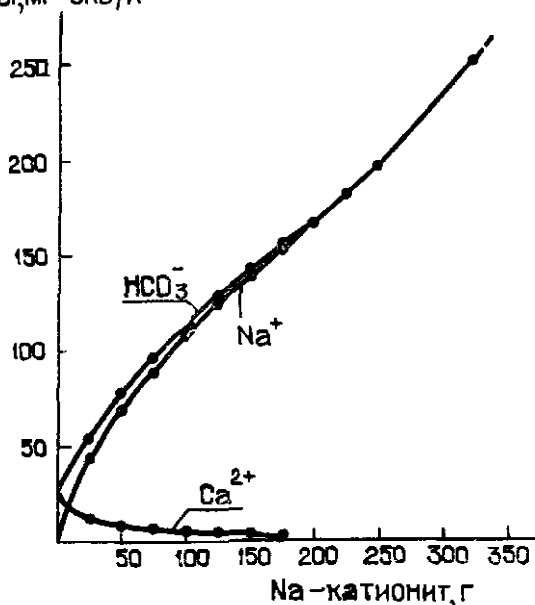


Рис. 13. Изменение концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ —катионит—СБС в натриевой форме в зависимости от количества катионита в системе

наши выводы относительно ионообменного механизма образования высокоминерализованных углекислых содовых вод (рис. 13).

Если остроить график так, чтобы на горизонтальной оси откладывать величину отношения  $\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}$  в растворе, а на вертикальной—величину отношения  $\frac{x_{Na}}{\sqrt{x_{Ca}}}$  в ПК породы, уравнение обменно-адсорбционного равновесия графически изобразится прямой линией, проходящей через начало координат, с угловым коэффициентом  $K$ . Отношение  $\left(\frac{x_{Na}}{\sqrt{x_{Ca}}}\right)_0$ , для данной неизменной породы обозначим через  $\left(\frac{x_{Na}}{\sqrt{x_{Ca}}}\right)_0$ , а соответствующее ему значение отношения  $\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}$  через  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_0$ .

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

Мы имеем дело с первым случаем. Из всего этого следует, что в точке  $M_0$  (рис. 14) график функции заканчивается. Это означает, что при отношении  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_0$  в системе порода—вода достигается обменно-адсорбционное равновесие с неизменным ПК породы, и поэтому процесс накопления соды в вытяжках с возрастающим соотношением п/в прекращается. Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

Если рассмотреть модельную смесь, в катионите которой имеются только лишь обменные ионы натрия, то в этом случае от-

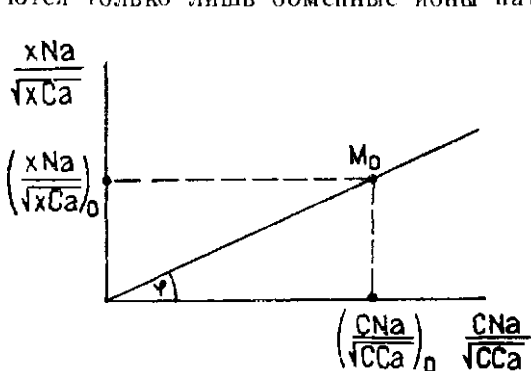


Рис. 14 Графическое изображение уравнения обменно-адсорбционного равновесия

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

ношение  $\frac{x_{Na}}{\sqrt{x_{Ca}}}$  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 отношения  $\frac{C_{Na}}{C_{Ca}}$ .

Это означает, что в вытяжках из данной модельной смеси может быть накоплено значительное количество соды, которое, однако, не может превысить величину ее растворимости в воде.

Само собой разумеется, что в природных условиях ПК осадочных пород, содержащих карбонат кальция, не может быть представлен лишь одними ионами натрия. Следовательно, исключается возможность образования насыщенных содой подземных рас-  
солов за счет катионно-обменных процессов и растворения  $\text{CaCO}_3$ .

Представляет определенный интерес и тот факт, что в вытяжках из модельной смеси нарастание концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  продолжается и после того, как содержание ионов кальция в вытяжке снизилось до нуля (см. рис. 13). Можно полагать, что с этого момента в качестве катиона—вытеснителя обменных ионов натрия выступает ион водорода, образующийся в результате диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . 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 сопряженные содообразовательные процессы растворения  $\text{CaCO}_3$  и катионного обмена кальция воды и натрия катионита не прекращаются. Если это соответствует действительности, тогда нужно считать реальностью, что все количество ионов кальция, образующихся при растворении  $\text{CaCO}_3$ , переходит в катионит, вытесняя отсюда эквивалентное количество ионов натрия. Такое объяснение наблюдаемого факта тоже вызывает известные сомнения, поскольку растворимость  $\text{CaCO}_3$  в углекислой воде с большим содержанием соды может снизиться до нуля. Так что решение возникшего вопроса требует специальных теоретических и экспериментальных исследований.

Требует пояснения и вопрос о правомерности использования результатов экспериментальных работ, проведенных на образцах мелкоизмельченных пород, для выяснения гелезиса углекислых вод в коллекторах трещинного типа. Приближенное имитирование условий трещинной циркуляции не представляет особых трудностей. Для этого достаточно подобрать пробу породы, содержащую поглощенные ионы натрия и обладающую высокой стойкостью против размокания и размягчения в водной среде (чтобы исключить возможность диспергирования пробы при проведении эксперимента) и произвести углекислотную вытяжку в статических условиях (без взбалтывания) из ее обломков.

Для проведения соответствующих экспериментов в лабораторных условиях производились следующие операции: из раздробленного мергеля (месторождение Зваре) выделены две фракции — одна с размерами обломков 35—40 мм (щебень), а другая с размерами частиц менее 1 мм. Углекислотные вытяжки, приготовленные для этих двух фракций, осуществлялись в одинаковых условиях ( $\text{п/в}=1/1$ ) с той разницей, что вытяжка из щебня производилась без взбалтывания с продолжительностью отстаивания 10 дней. В фильтрах определялись только ионы натрия (на

атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302), магния, кальция и гидрокарбоната.

Т а б л и ц а 11

Состав углекислотных вытяжек  
из разных гранулометрических фракций породы (мергель)

Соли	Фракции, мм	
	35—40	<1
	концентрация солей, мг-экв/л	
$\text{NaHCO}_3$	29,5	31,0
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	6,5	12,0

Из данных проведенного эксперимента (табл. 11) видно, что по содержанию гидрокарбоната натрия углекислотные вытяжки из щебня и из мелкоизмельченного материала практически не отличаются друг от друга. По не понятной нам причине эти вытяжки в значительной мере отличаются между собой по содержанию гидрокарбонатов кальция и магния. В вытяжке из фракции менее 1 мм концентрация бикарбонатов щелочных земель почти в два раза превышает таковую в вытяжке из щебня.

Сопоставляя данные этих вытяжек, приходим к заключению, что в определенных типах трещинных коллекторов масштабы обменно-адсорбционных процессов не ограничиваются тем количеством поглощенных катионов, которые «обна-жены» на поверхности трещин. Очевидно, катионы-вытеснители способны в известных условиях проникать внутрь тела скальной породы по микрокапиллярам, пропитанным поровым раствором, и вытеснять оттуда обменные ионы, переводя их в гравитационную воду. Рассматриваемый эксперимент позволяет утверждать, что данные лабораторных гидрогеохимических экспериментов, проведенных на механически диспергированных породах, вполне могут быть использованы для оценки трещинных коллекторов в формировании состава циркулирующих в них подземных вод.

### 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 это не является единственно возможным случаем. В рассматриваемые коллекторы могут внедряться минерализованные воды чуждого происхождения. Тогда, в зависимости от состава последних, направление и гидрогеохимические последствия процессов взаимодействия вод с породами будут иметь иной характер. Примером слу-

жат месторождения минеральных вод Дзау и Зваре. Они связаны с разными геотектоническими зонами и литолого-стратиграфическими комплексами морских отложений Грузии. Дзау приурочено к песчано-глинистым отложениям сармата (Грузинская глыба), а Зваре — к мергелистой свите нижнего турона (Малый Кавказ). Согласно общепринятой классификации минеральных вод [Иванов, Невраев, 1964], эти воды относятся к эссентуковскому типу и имеют следующий состав:

$$\text{Дзау} — \text{М } 7,3 \frac{\text{HCO}_3^{52} \text{ Cl } 48}{\text{Na } 78 \text{ Mg } 11}, \quad \text{Зваре} — \text{М } 5,2 \frac{\text{HCO}_3^{58} \text{ Cl } 41}{\text{Na } 75 \text{ Ca } 17}.$$

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

Прежде чем ознакомиться с данными экспериментов, рассмотрим этот вопрос с теоретической позиции. 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 в соприкосновение хлоридная натриевая или кальциевая 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  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_0$  будем подразумевать значение отношения  $\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}$ , отвечающее равновесию с неизменной породой.

Возможны два случая: 1)  $\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}} < \left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_0$  и 2)  $\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}} > \left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_0$ . Обозначим через  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_1$  для случая 1 и через  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_2$  — для случая 2.

Поскольку уравнение обменно-адсорбционного равновесия графически представляет прямую, то значениям  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_1$  и  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_2$  будут соответствовать некоторые точки, лежащие на этой прямой. Обозначим эти точки соответственно через  $M_1$  и  $M_2$  (рис. 15). В случае 1, когда точка  $M_1$  лежит левее точки  $M_0$ , в процессе обмена отношение  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)$  будет возрастать от  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_1$  до  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}}\right)_0$ ,

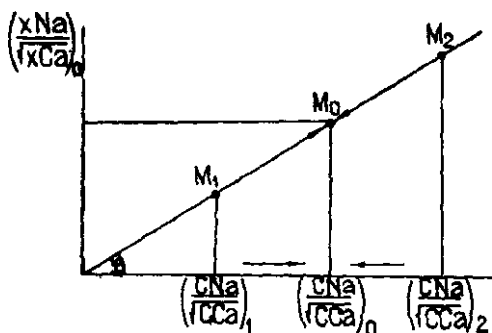


Рис. 15 Направленность катионообменных процессов, приведших к равновесию системы порода—вода

а это возможно лишь тогда, когда кальций раствора вытесняет поглощенный натрий. При этом процесс обмена характеризуется отрезком  $M_1-M_0$ . В случае 2 точка  $M_0$  лежит правее точки  $M_1$ . Поэтому в процессе обмена отношение  $\frac{C_{Na}}{\sqrt{CCa}}$

будет убывать от  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{CCa}}\right)_1$  до  $\left(\frac{C_{Na}}{\sqrt{CCa}}\right)_0$ , что возможно лишь при вытеснении натрия раствором поглощенного кальция.

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 вышеприведенных рассуждений.

Становится очевидным, что накопление соды в хлоридных водах может иметь место только в случае 1. В случае 2 в воде образуются хлориды кальция и магния, и если при этом в исходной воде содержится сода, то ее количество должно уменьшаться за счет выпадения из раствора  $HCO_3^-$  в виде  $CaCO_3$  ( $MgCO_3$ ), что будет обусловлено появлением 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:

$$M 29,4 \quad \frac{Cl 96}{Na 99}$$

Всего было приготовлено 9 вытяжек при соотношении породы к воде 1/5 и при  $P_{CO_2}$  0,4 МПа. Отличались они лишь степенью минерализации. Причем первая вытяжка проводилась неразбавленной водой байоса, а все последующие — вдвое, четверо, в восемь раз и т. д. разбавленной водой. Данные этих вытяжек приведены в табл. 12.

При анализе ее можно заметить, что в начале эксперимента, когда вытяжки производились более минерализованными водами, обменно-адсорбционные процессы протекали в сторону вытеснения щелочно-земельных компонентов из ПК ионами натрия раствора (случай 2).

Таблица 12

Состав углекислотных вытяжек хлоридно-натриевой водой из алевролита (месторождение Дзав)

№ опыта	Минерализация исходной воды, г/л	Соли, г/л						Катионы, мг-экв/л									Минерализация вытяжки, г/л
		NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>			Mg <sup>2+</sup>			Ca <sup>2+</sup>			
								исходной воды	вытяжек	разность	исходной воды	вытяжек	разность	исходной воды	вытяжек	разность	
Хлоридная вода																	
	29,40	27,50			0,28	0,28	0,17	482,4			3,8			2,1			
Вытяжки																	
1	29,4	25,13	1,72	0,25	—	—	3,01	482,4	429,5	—52,9	3,8	36,0	+32,2	2,1	46,5	+44,4	30,8
2	14,7	12,91	0,99	—	—	—	2,61	241,2	219,2	—22,0	1,9	23,5	+21,6	1,0	33,0	+32,0	16,7
3	7,4	7,34	0,14	—	—	0,40	1,98	120,6	122,0	+1,4	1,0	10,0	+9,0	0,5	24,5	+24,0	9,7
4	3,7	3,63	—	—	—	0,39	1,96	60,3	62,4	+2,1	0,5	9,5	+9,0	0,2	20,5	+20,3	6,0
5	1,8	1,75	—	—	0,40	0,48	1,58	30,2	35,4	+5,2	0,2	6,5	+6,3	0,1	19,5	+19,4	4,3
6	0,9	0,94	—	—	0,66	0,40	1,58	15,1	24,4	+9,3	0,1	5,5	+5,4	0,06	19,6	+19,5	3,6
7	0,4	0,47	—	—	0,67	0,39	1,60	7,6	16,6	+9,0	0,06	5,3	+5,2	0,03	19,7	+19,7	3,2
8	0,2	0,23	—	—	0,66	0,40	0,59	3,8	12,3	+8,5	0,03	5,5	+5,5	0,02	19,6	+19,6	2,9
9	0,1	0,12	—	—	0,80	0,31	0,61	1,9	11,9	+10,0	0,02	4,3	+4,3	0,01	19,8	+19,8	2,9

Катионный обмен в этом направлении вызывает появление в вытяжках хлористого магния и кальция с одновременным снижением концентрации  $\text{NaCl}$  и исчезновением  $\text{NaHCO}_3$ .

Далее, с разбавлением исходной воды в вытяжках постепенно исчезает сначала  $\text{CaCl}_2$ , а затем  $\text{MgCl}_2$ . Этому моменту соответствует обнаружение в растворе соды, что указывает на обратный ход реакции катионного обмена, когда гидратированные ионы кальция и магния заменяют натрий в ПК и интенсивность этого процесса возрастает с уменьшением минерализации 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 остается неизменным. Однако в уравнении обменно-адсорбционного равновесия Горбунова, исходя из закона действующих масс, концентрация двухвалентных ионов входит в подкоренное выражение. Значит, величина отношения  $\frac{C_{\text{Na}}}{\sqrt{C_{\text{Ca}}}}$  с разбавлением

раствора уменьшается. Отметим, что определенное 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  $\text{п/в}=1/5$ , и мы не располагаем данными разных соотношений породы к воде. Но, однако, увеличение отношения  $\text{п/в}$ , как это явствует из ранее проведенных экспериментов, не может изменить направление катионно-обменных процессов. Поэтому, если при низких значениях отношений  $\text{п/в}$  мы обнаруживаем вытеснение из ПК двухвалентных катионов одновалентными (опыты 1 и 2), то увеличение  $\text{п/в}$  до окончательного равновесия с данной неизменной породой не вызовет обратного хода обмена.

В соответствии с этим становится очевидным, что независимо от величины  $\text{п/в}$  вытяжки из данного образца породы не разбавленными, а также мало разбавленными хлоридными натриевыми водами (опыты 1 и 2) не могут дать воду хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава.

Что касается вытяжек более разбавленных, то они, несомненно, преобразуются сначала в щелочно-соляные, а затем, по мере повышения величины  $\text{п/в}$ , в соляно-щелочные. Сильно разбавленные хлоридные натриевые воды дадут те же результаты, что и пресные.

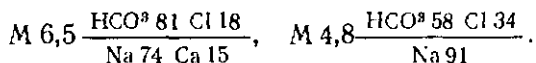
Конечно, не следует безоговорочно распространять результаты этого опыта на все разновидности изучаемых нами пород. Но поскольку породы всего разреза миоценовых отложений месторождения Дзау характеризуются однотипным ионно-солевым комплексом (так же как и верхнемеловые отложения месторождения Зваре) и различаются друг от друга лишь количественными показателями этого комплекса, то мы вправе полагать, что процессы взаимодействия хлоридных вод байоса с породами миоцена будут иметь одинаковый характер, но масштабы их будут различ-



ными. 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 натрия в породе.

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

Такие анализы с соотношением  $n/v=1/1$  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 приводятся в табл. 13, из которой видно, что пробы пород миоценовой толщи месторождения Дзау дают углекислотные вытяжки хлоридно-гидрокарбонатного кальциево-натриевого или сульфатно-гидрокарбонатного кальциево-натриевого состава с минерализацией 4,2—8,5 г/л. При этом преобладает первый тип. Несколько проб, даже при таком соотношении породы к воде (1/1) дают вытяжки с составом и минерализацией, 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:



Вытяжки из пород нижнемелового карбонатного флиша представлены в основном гидрокарбонатным магниево-кальциевым типом с минерализацией 2,5—3,9 г/л.

Породы вулканогенно-осадочной порфиритовой свиты байоса отличаются нестротой минерального состава. Пробы пород этой свиты дали вытяжки гидрокарбонатного магниево-натриевого или натриево-магниевого состава с минерализацией 2,4—4,3 г/л.

На Зварском месторождении все разновидности пород мергелистой свиты нижнего турона дают вытяжки гидрокарбонатного натриевого, реже кальциево-натриевого состава с минерализацией 3,4—8,6 г/л.

Вытяжки из туфогенов сеномана характеризуются гидрокарбонатным натриево-кальциевым или кальциево-натриевым составом. Минерализация их колеблется в пределах 2,5—3,2 г/л.

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

Состав углекислотных вытяжек из пород основных стратиграфических комплексов месторождения минеральных вод Грузии

Название месторождения	Стратиграфический комплекс	Кол-во анализов	Формула химического состава	Компоненты, мг-экв/л*		
				$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$
1	2	3	4	5	6	7
Дзау	миоцен, песчано-глинистая толща	10	$\text{M } 4,2-8,5 \frac{\text{HCO}_3 (89-53) \text{ Cl } (9-34)}{\text{Na } (91-46) \text{ Ca } (7-32)}$	$\frac{35-84}{53}$	$\frac{4-35}{14}$	$\frac{35-68}{56}$
		5	$\text{M } 5,8-7,0 \frac{\text{HCO}_3 (78-54) \text{ SO}_4 (14-40)}{\text{Na } (58-47) \text{ Ca } (29-35)}$			
	нижний мел, карбонатный флиш	9	$\text{M } 2,5-3,9 \frac{\text{HCO}_3 (98-91)}{\text{Ca } (93-72) \text{ Mg } (6-20)}$	$\frac{1-4}{3}$	$\frac{0-1}{1}$	$\frac{29-48}{37}$
		3	$\text{M } 2,9-3,7 \frac{\text{HCO}_3 (88-77) \text{ SO}_4 (10-14)}{\text{Ca } (88-80) \text{ Mg } (9-14)}$			
	байос, порфириновая свита	2	$\text{M } 3,0-4,3 \frac{\text{HCO}_3 (95-87)}{\text{Na } 52 \text{ Mg } (39-44)}$	$\frac{2-28}{15}$	$\frac{1-4}{3}$	$\frac{30-52}{38}$
		4	$\text{M } 2,4-3,8 \frac{\text{HCO}_3 (95-87)}{\text{Mg } (77-55) \text{ Na } (21-40)}$			
Зваре	туров, мергелистая свита	18	$\text{M } 3,4-8,6 \frac{\text{HCO}_3 (99-88)}{\text{Na } (91-50) \text{ Ca } (7-43)}$	$\frac{19-94}{51}$	$\frac{0-2}{1}$	$\frac{40-100}{67}$

1	2	3	4	5	6	7
Зваре	осноман, вулканогенная толща	6	М 2,5—3,2 $\frac{\text{HCO}^3 (97-90)}{\text{Ca (70-54) Na (22-42)}}$	$\frac{7-21}{18}$	$\frac{0-2}{2}$	$\frac{28-37}{33}$
		2	М 2,5—3,1 $\frac{\text{HCO}^3 (97-93)}{\text{Na (70-54) Ca (23-44)}}$			
Важас-Цкаро	нижний мел, карбонатный флиш	15	М 2,8—3,9 $\frac{\text{HCO}^3 (97-88)}{\text{Ca (93-71) Mg (6-21)}}$	$\frac{1-11}{4}$	$\frac{0-1}{1}$	$\frac{30-44}{37}$
		2	М 2,9—3,4 $\frac{\text{HCO}^3 (87-81) \text{ SO}^4 (10-18)}{\text{Ca (82-76) Mg (12-16)}}$			

\* В числителе—крайние значения, в знаменателе—среднее.

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 различными 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 палеогидрогеохимии соответствующих бассейнов осадконакопления.

Поровые растворы сарматских отложений (Дзау) имеют хлоридный или сульфатно-хлоридный магниево-натриевый состав с минерализацией 3,3—45,7 г/л. Несмотря на широкий диапазон их минерализации, ионные соотношения 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%. Отсюда следует, что эти растворы сингенетичны вмещающим породам, т. е. являются седиментационными 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 минерализации поровых растворов в разрезе скв. 45 (табл. 14), по-видимому, обусловлено разной степенью промытости пород отдельных водоносных горизонтов (интервалов) циркулирующими в них подземными водами.

Обращает на себя внимание более низкая минерализация 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 соленость среднесарматского моря, покрывавшего данную территорию, не превышала 5—10%, а нижнесарматского — достигала 15—20%. Вполне закономерно, что в сарматских отложениях ПК также имеет морской облик и содержит заметное количество обменного натрия, иногда преобладающего над ионами магния и кальция.

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 хлоридно-гидрокарбонатных натриевых (соляно-щелочных) вод, что указывает на тесную генетическую связь минеральной воды Дзау с вмещающими ее породами.

Таблица 14

Ионно-солевой комплекс водовмещающих пород месторождения углекислой минеральной воды Дзау, (скв 45)

№ пробы	Глубина отбора, м	Порода, возраст	Карбонатность породы ( $\text{CO}_2$ , %)	Естественная влажность, %	Поглощенные катионы, мг-экв/100 г				Компоненты поровых растворов, мг-экв/л							pH	Формула химического состава
					$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	емкость ПК	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	сумма ионов		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	25	глина песчанистая ( $\text{N}_1^3\text{S}_2$ )	8,8	11,4	6,6	5,5	10,0	22,1	2,4	сл.	55,0	5,6	9,3	42,5	114,8	7,4	$\text{M}3,3 \frac{\text{Cl } 96}{\text{Na}74 \text{ Mg } 16}$
2	49	мергель, алевроитовый ( $\text{N}_1^3\text{S}_2$ )	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	$\text{M } 4,5 \frac{\text{Cl}48 \text{ SO}^448}{\text{Na } 84 \text{ Mg } 11}$
3	72	мергель с гидроокислами железа ( $\text{N}_1^3\text{S}_2$ )	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	—	$\text{M } 5,0 \frac{\text{Cl } 86}{\text{Na } 76 \text{ Mg } 19}$
4	93	песчаник с гидроокислами железа ( $\text{N}_1^3\text{S}_1$ )	21,4	8,0	4,0	2,9	6,9	13,8	1,2	сл.	260,0	16,2	33,1	211,9	522,4	4,7	$\text{M}15,0 \frac{\text{Cl } 99}{\text{Na } 81 \text{ Mg } 13}$
5	107	алевролит аркозовый ( $\text{N}_1^3\text{S}_1$ )	15,2	7,4	2,6	3,8	6,4	13,8	2,4	350,0	390,0	37,2	193,7			7,5	$\text{M } 45,7 \frac{\text{Cl } 53 \text{ SO}^4 47}{\text{Na } 69 \text{ Mg } 26}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	135	глина але- вритистая ( $N_1^3S_1$ )	11,6	5,5	2,6	3,3	7,8	13,7
7	184	алевролит углистый с пиритом	10,0	6,2	5,6	2,4	5,7	13,7
8	211	»	12,5	6,7	5,4	3,2	7,9	16,5
9	226	»	12,4	9,6	7,8	3,2	8,7	19,4
10	237	»	9,4	8,4	10,5	3,2	10,4	24,1
11	252	известняк ( $N_1^3S_1$ )	21,0	6,7	12,1	4,0	8,1	24,2
12	257	алевролит ( $N_1^3S_1$ )	13,8	9,6	14,2	3,6	8,5	26,3

10	11	12	13	14	15	16	17	18
5,8	87,6	428,1	27,0	63,0	431,5	1043,0	7,4	M31,0 $\frac{\text{Cl } 82 \text{ SO}^4 \text{ 17}}{\text{Na } 83 \text{ Mg } 12}$
нет	140,0	1380	14,9	74,4	188,7	556,0	8,7	M17,2 $\frac{\text{Cl } 50 \text{ SO}^4 \text{ 17}}{\text{Na } 68 \text{ Mg } 27}$
3,6	4,0	216,0	2,8	27,0	193,8	447,2	8,2	M13,0 $\frac{\text{Cl } 97}{\text{Na } 87 \text{ Mg } 12}$
3,0	26,0	275,0	22,3	37,2	244,5	608,0	7,0	M17,7 $\frac{\text{Cl } 90 \text{ SO}^4 \text{ 8}}{\text{Na } 80 \text{ Mg } 12}$
2,4	208,0	400,0	38,0	92,2	480,2	1220,8	7,8	M37,3 $\frac{\text{Cl } 66 \text{ SO}^4 \text{ 34}}{\text{Na } 79 \text{ Mg } 15}$
2,8	2,0	312,0	7,4	29,8	279,6	633,6	8,3	M18,3 $\frac{\text{Cl } 98}{\text{Na } 88 \text{ Mg } 9}$
1,0	26,0	414,0	37,2	92,8	311,0	912,0	8,3	M25,1 $\frac{\text{Cl } 94}{\text{Na } 71 \text{ Mg } 21}$

К иному заключению приводят данные гидрогеохимического изучения пород—коллекторов минеральной воды Зваре. Породы мергелистой свиты нижнего турона содержат поровые растворы сульфатно-гидрокарбонатного магниево-натриевого состава с минерализацией 3,4—6,4 г/л. В их анионном составе ионы хлора, как правило, занимают последнее место, а в некоторых случаях они вовсе отсутствуют (табл. 15). Все это ставит под сомнение сингенетичность поровых растворов вмещающим их породам, хотя не исключено, 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 основания считать, что эти породы подверглись сильному воздействию инфильтрационных вод, так как этому не отвечает «глауберово-содовый» состав поровых растворов и преобладание обменного натрия над кальцием и магнием в ПК. Избирательный вынос хлоридов из порового раствора, содержащего также легкорастворимые соли  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 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 ее гидрокарбонатными ионами, что, как известно, может иметь место вследствие сульфатредуцирующих процессов, протекающих при раннем диагенезе осадков, богатых органическим веществом в условиях восстановительной среды. Но все же остается непонятной причина исчезновения хлора — ведущего аниона типичной морской воды, который, как известно, является наиболее устойчивым (химически инертным) ионом среди всех других макрокомпонентов природных вод. Представляется логичным считать, что рассматриваемые поровые растворы сингенетичны с породами и по составу примерпо соответствуют составу воды нижнетуронского моря центральной части Малого Кавказа. Примечательно, что верхнемеловые отложения этого региона очень бедны палеонтологическими остатками, и поэтому геологи-съемщики рассматривают их в виде нерасчлененной карбонатной серии [Гамкрелидзе, Лобжанидзе, 1984]. Есть некоторые основания предполагать, что причиной всего этого является неблагоприятная водная среда для обитания морских организмов в соответствующем бассейне осадконакопления.

Имеет смысл задаться вопросом: не существует ли определенной взаимосвязи между составом сингенетичных породам поровых растворов морских осадков и 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. Серьезным препятствием для выявления характера отмеченной взаимосвязи является разобщен-



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

№ пробы	Глубина отбора, м	Пород	Карбонатность породы (CO <sub>2</sub> , %)	Естественная влажность, %	Поглощенные катионы, мг-экв/100 г				Компоненты поровых растворов, мг-экв/л							pH	Формула химического состава
					Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	емкость ПК	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	сумма ионов		
1	108	мергель песчанистый	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	M 3,6 $\frac{\text{HCO}_3^{372} \text{ SO}_4^{25}}{\text{Na } 77 \text{ Mg } 16}$
2	145	мергель пелитоморфный	11,9	6,6	14,2	3,2	10,0	27,4	32,0	28,6	1,4	сл.	9,4	52,4	123,8	8,7	M 4,7 $\frac{\text{HCO}_3^{52} \text{ SO}_4^{46}}{\text{Na } 85 \text{ Mg } 15}$
3	200	алевролит известковистый	2,0	8,6	17,1	2,2	8,2	27,5	52,0	26,5	3,4	сл.	7,4	74,5	163,8	9,6	M 6,4 $\frac{\text{HCO}_3^{63} \text{ SO}_4^{32}}{\text{Na } 90 \text{ Mg } 10}$
4	230	»	2,3	9,7	—	—	—	—	38,5	13,3	2,6	2,9	10,0	41,5	108,8	9,5	M 4,2 $\frac{\text{HCO}_3^{70} \text{ SO}_4^{24}}{\text{Na } 76 \text{ Mg } 18}$
5	275	»	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	M 3,4 $\frac{\text{HCO}_3^{68} \text{ SO}_4^{22}}{\text{Na } 78 \text{ Mg } 14}$
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	M 3,6 $\frac{\text{HCO}_3^{58} \text{ SO}_4^{37}}{\text{Na } 76 \text{ Mg } 15}$
7	340	мергель	—	10,0	16,0	3,1	11,4	30,4	36,5	19,2	1,6	сл.	6,3	51,0	114,6	9,4	M 4,5 $\frac{\text{HCO}_3^{64} \text{ SO}_4^{34}}{\text{Na } 89 \text{ Mg } 11}$
8	370	аргиллит известковистый	2,3	9,8	21,0	3,1	17,2	41,3	42,0	24,4	1,7	сл.	5,9	62,2	136,2	9,5	M 5,3 $\frac{\text{HCO}_3^{61} \text{ SO}_4^{36}}{\text{Na } 91 \text{ Mg } 9}$

ность отдельных видов гидрогеологических и палеогидрогеологических исследований. К сожалению, палеонитологов пока еще мало интересуют поровые растворы, а гидрогеологов — ископаемые организмы.

При сравнении качественных 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 поглощенных оснований. Все это является достаточным условием для формирования содовой составляющей соляно-щелочных вод. В отличие от сарматских отложений породы мергелистой свиты нижнего турона практически лишены источников хлоридов — одной из главных составляющих углекислых минеральных вод Дзау и Зваре. Все это дает основание наметить два пути формирования химического состава минеральных вод эссентукского типа: 1) углекислотное и диффузионное выщелачивание пресными водами пород, содержащих седиментационную морскую воду и соответствующий ей ПК; 2) в результате проникновения умеренно минерализованных хлоридных вод в карбонатизированные толщи, при наличии обменных ионов натрия и углекислоты. В случае, если указанные породы уже содержат гравитационные умеренно минерализованные хлоридные воды, для обогащения их солей достаточно поступление эндогенной углекислоты.

### **Обменная адсорбция как фактор формирования состава и режима вод Боржомского месторождения**

Месторождение боржомских минеральных вод приурочено к центральной части Аджаро-Триалетской складчатой зоны (Малый Кавказ). В тектоническом отношении оно представлено крупными Боржомской и Ломисмтинской антиклиналями и разделяющей их Баратхевской синклиналью. Здесь отмечается наличие зон различных тектонических нарушений, питающих трещинно-жильную систему карбонатной толщи верхнего мела-палеогена восходящими термальными углекислотно-водными флюидами.

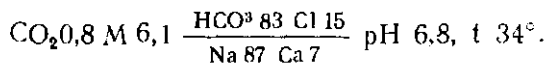
Разведанная площадь месторождения составляет около 20 км<sup>2</sup>. Она разделена на три эксплуатационных участка: «Центральный», «Ликани», «Вашловани-Квибиси». Первые два охватывают сводовую зону Боржомской антиклинали, а третий находится в пределах Баратхевской синклинали.

Древнейшие отложения, обнаруженные в районе месторождения, представлены карбонатной толщей турон-сеномана мощностью до 1000 м. Они перекрыты породами палеоцен-нижнего эоцена (Боржомский флиш), представленными чередующимися слоями мергелей, аргиллитов, известняков, алевролитов и песчаников, мощностью до 1200 м. Затем следует мощная (до 3000 м) вулканогенно-осадочная толща среднего эоцена, представленная

туфами, туфобрекчиями, туфопесчаниками. Эта толща обнажена на поверхности в основном за пределами границ месторождения.

Согласно данным геолого-геофизических и буровых работ, проведенных в центральной части Аджаро-Триалетин, карбонатная толща турон-сеномана подстилается мощными вулканогенно-осадочными образованиями альб-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. Условным эталоном боржомской минеральной воды принято считать состав воды источника 1 (Екатериновский источник):



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 т. д. 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. Абиш, Г. В. Струве, А. А. Штакман, Р. Д. Кунце, 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 в Боржоме 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-съемочных 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 эксплуатации. Речь идет о неуклонном снижении дебита скважин, падении минеральной воды вслед за прекращением самоизлива. Исторически это создало и создает сегодня 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, в последние годы

эксплуатируются всего лишь 9, с суммарным дебитом около 500 м<sup>3</sup>/сут. Они оказались относительно «долгоживущими», хотя тенденция к уменьшению их дебита в той или иной мере продолжается и в настоящее время. 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 и по сей день является дискуссионными, что объясняется не только сложностью проблемы, но и тем, что Боржомское месторождение за всю свою историю гидрогеологических исследований не подвергалось комплексному изучению с привлечением методов гидрогеохимического анализа водовмещающих пород. Совершенно очевидно, что данные химического и газового состава одной лишь жидкой фазы системы порода—вода 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 данные изменения химического состава минеральных вод во времени и пространстве и изучения гидрогеодинамических особенностей месторождения без должного учета роли геологической среды.

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

Массовому гидрогеохимическому анализу подверглись 92 пробы пород из кернов разных скважин, вскрывших отложения палеогена-нижнего эоцена (Боржомский флиш), верхнего турона-сенона (карбонатная толща) и сеномана (вулканогенно-осадочная толща). Общая мощность этих комплексов достигает 4000 м.

В табл. 16 приведены крайние и средние для каждого литолого-стратиграфического подразделения значения полученных данных о карбонатности пород, содержания 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 резко отличающихся друг от друга литолого-стратиграфических горизонта:

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

Таблица 16

Крайние и средние значения данных гидрохимического анализа пород меторождения Боржоми

Показат.	Количество проб	Карбонатность, $\text{CO}_3$ , %	Последние катионы, мг экв./100 г породы				Средний состав элементных выходов, мг экв./г					Минерализация, мг
			$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	сумма $\text{Ca}^{++}$ и $\text{Mg}^{++}$	$\text{NaCl}$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CaHCO}_3$	$\text{MgHCO}_3$	$\text{CaHCO}_3$	
p	20	1,1—26,5	1,1—8,1	0,1—3,0	3,0—15,0	7,7—19,8	0,3—1,4	0,6—4,5	1,0—40,2	0,6—2,2	4,2—19,6	1,5—4,3
		8,3	3,8	1,1	7,6	12,5	0,5	1,3	17,1	4,0	12,5	2,9
r <sub>14-9</sub>	35	2,7—55,1	1,1—7,5	0,2—2,1	4,5—7,0	8,9—15,3	0,4—0,9	0,5—5,8	0,3—38,0	0,7—7,3	5,5—25,2	1,6—4,5
		20,8	3,5	1,0	3,7	9,5	0,5	2,1	14,5	3,2	13,7	2,8
r <sub>14</sub>	15	3,7—13,9	7,3—21,0	1,2—5,7	7,1—17,2	15,7—44,0	0,0—1,5	0,3—3,7	40,0—95,4	1,1—4,5	8,0—34,5	5,2—8,2
		8,1	13,2	3,4	12,9	37,1	0,4	2,4	35,8	2,4	15,6	6,4
r <sub>15</sub>	11	—	—	—	—	—	0,5—7,0	0,6—2,3	3,4—54,4	0,0—2,9	7,5—39,5	3,2—6,1
		—	—	—	—	—	4,4	9,5	30,3	1,1	18,7	4,2
r <sub>16</sub>	7	—	—	—	—	—	8,5—37,1	0,2—2,9	0,0—7,6	0,0—3,6	26,8—44,0	2,7—5,3
		—	—	—	—	—	12,1	3,4	1,8	1,2	33,8	4,1

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

3) карбонатной серии верхнего турона-сенона с «содовым» ионно-солевым комплексом, с низкой емкостью ПК, обедненного обменным натрием.

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

Имея в виду генезис состава боржомской минеральной воды, очень важным фактом является крайне незначительное содержание хлоридов в осадочной толще морского генезиса (турон-сеноналеоцен) 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 наиболее вероятно), то обязательным условием для ее преобразования в минеральную является углекислотное воздействие на породы всех названных литолого-стратиграфических горизонтов (за исключением вулканогенов сеномана, в которых хлориды могут накапливаться в воде и без участия  $\text{CO}_2$ ) с той последовательностью, с какой они залегают в разрезе месторождения, с учетом всех факторов, благоприятствующих насыщению вод углекислотой и их восходящему движению.

Процессы формирования состава боржомской воды берут начало в вулканогенах сеномана (возможно, и альба), где циркулируют слабоминерализованные хлоридные воды, состав которых, по данным скважин 6-П и 29 а, расположенных в 10 км к северу от курорта Боржоми у села Чрдили, таков:

$$\text{скв. 6-П (глубина 100 м)} \rightarrow M 2,3 \frac{Cl 97}{Ca 51 Na 49},$$

$$\text{скв. 29 а (глубина 1011 м)} \rightarrow M 2,8 \frac{Cl 86 \text{ HCO}_3 14}{Na 8 Ca 18}.$$

При восходящем движении хлоридная вода претерпевает значительные геохимические изменения. В мергелистой свите нижнего турона (мощность до 600 м) она обогащается гидрокарбонатом натрия, концентрация которого здесь может достичь значительных величин — примерно в 3—5 раз превышающих ее количество в боржомской минеральной воде (5—7 г/л  $\text{NaHCO}_3$ ). Об этом свидетельствуют не только показатели ионно-солевого комплекса

пород этой свиты, но и данные опробования Ликанской параметрической скважины 1, которая на больших глубинах (свыше 2600 м) в туронских отложениях вскрыла содовые воды с минерализацией 16—28 г/л. Отложения остальной части разреза верхнего мела и палеоцен-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 минерализацию, присущие боржомской воде.

Нам известно, сода образуется за счет двух, одинаково важных, взаимообусловленных и быстротекущих процессов — растворения  $\text{CaCO}_3$  и катионного обмена между кальцием воды и поглощенным натрием породы. Доказательством образования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  этим путем 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  $\text{CaCO}_3$ , одновременно не может иметь место выпадение в осадок этого же минерала.

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

В этих условиях, благодаря обратимости катионного обмена и слабой растворимости  $\text{CaCO}_3$ , процессы взаимодействия в неравновесной системе порода — вода направлены в сторону адсорбции натрия и десорбции кальция с последующим выпадением в осадок  $\text{CaCO}_3$ , вызывая тем самым понижение минерализации воды и гидрогенную коагуляцию трещин. Последнее явление не следует связывать с выделением  $\text{CO}_2$  из воды при ее 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  $\text{CaCO}_3$  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 также сопряженная во времени химическая коагуляция 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 опресненной водой при сейсмических толчках, приводящих в соответствующих структурах к образованию новых систем трещин, благоприятствующих улучшению водопроводимости трещинных коллекторов.

Кроме гидрогеохимических факторов в формировании состава и режима минеральной воды значительную роль играют геологоструктурный и гидрогеодинамический факторы. Первый из них, на наш взгляд, в основном определяет темп падения напора вод и дебита скважин, а второй — в значительной мере воздействует на ход гидрогеохимических процессов в системе порода—вода. 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 коагуляции трещин в ухудшении фильтрационных свойств пород во времени должна быть соответственно различной.

Роль гидрогеодинамического фактора в формировании состава минеральной воды велика. Постоянное водообновление 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  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ ).

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. Причем независимо от скорости фильтрации между породой и водой все же не достигается окончательное равновесие, и вода выходит на поверхность с составом и минерализацией, не отвечающими равновесному состоянию с вмещающими породами. Это равновесие достигается при условии неподвижности воды (прекращение самоналива, остановка фонтанирующей скважины), когда рассматриваемые коллекторы способны опреснить воду до минерализации 1,4—2,5 г/л.



Помимо экспериментов все вышесказанное подтверждается и данными натурных наблюдений: а) откачка опресненной 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 минерализация воды повышается.

Возможность «поглощения» породой из раствора сверхравновесного количества соды нами доказана и экспериментально: чисто содовый раствор с концентрацией  $\text{NaHCO}_3$  20 г/л (238 мг-экв/л) был профильтрован через размельченную породу (мергель) массой около 300 г, помещенную в стеклянную колонку высотой 25 см. С целью проведения фракционного химического анализа фильтраты отбирались последовательно по 15 мл. В отобранных 10 фракциях определялись ионы натрия и гидрокарбоната.

Для первых трех фракций концентрация ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  в фильтрате составляет соответственно 40 и 50 мг-экв/л против 238 мг-экв/л в исходном растворе (табл. 17). В последующих фракциях их концентрация постепенно возрастает, приближаясь к исходному значению.

Таблица 17

Изменение концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  (мг-экв/л) при фильтрации содового раствора через размельченную породу (мергель)

Ионы	Исходный раствор	Номер фракции									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$\text{Na}^+$	238	40	40	40	68	113	170	180	204	211	222
$\text{HCO}_3^-$	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 нее сверхравновесное количество этой соли. Конечно, это происходит за счет обратного хода содообразовательных катионо-обменных процессов. По мере насыщения обменным натрием 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. 18).

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

Состав многоазовых углекислотных вытяжек (1—5) из мергеля

Соли	Концентрация солей, мг-экв/л				
	1	2	3	4	5
$\text{NaHCO}_3$	29,5	9,5	2,6	2,1	1,2
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	6,5	15,5	16,4	18,4	19,0

По данным пятикратных углекислотных вытяжек из мергеля можно заключить, что в условиях постоянного водообновления процессы взаимодействия углекислых вод с карбонатными глинистыми породами с морским типом ПК будут направлены в сторону: а) постепенного промывания содоматеринских пород от поглощенного натрия и как следствие — превращения содовой воды в воду нарзанного типа; 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, обогащенных натрием.

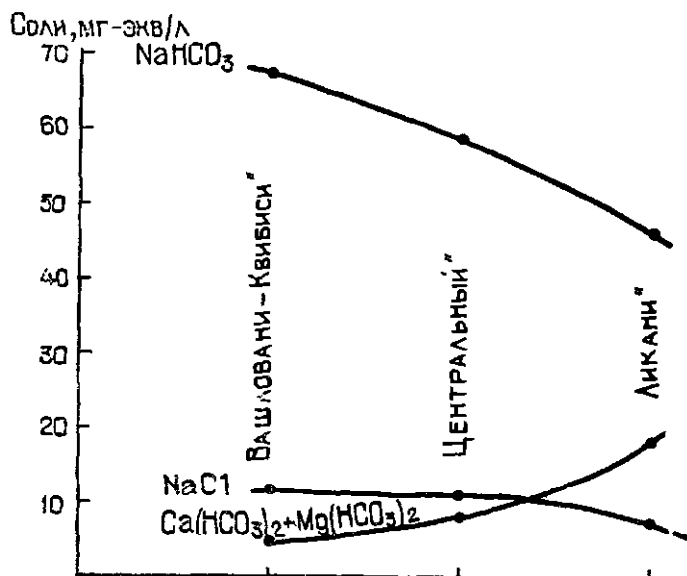
Важно отметить, что тенденция превращения боржомской содовой воды в нарзанного типа обнаруживается на старых эксплуатационных участках месторождения Боржом (Ликани и Центральный). Это хорошо видно из табл. 19, в которой приведены усредненные данные многочисленных анализов минеральных вод по участкам этого месторождения.

Таблица 19

Усредненные данные анализов минеральных вод по участкам Боржом (по данным Н. В. Церцвалдзе [1959])

Участок	Компоненты, мг-экв/л				
	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	сумма 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 переведем в солевую форму и построим гидрохимический профиль по линии участков Вашловани-Квибиси — Центральный — Ликани, увидим схожую с экспериментальными данными картину (рис. 16). А именно, параллельно с уменьшением концентрации соды (от 67,4 до 46,0 мг-экв/л) суммарная концентрация карбонатов каль-



Р и с. 16. Гидрохимический профиль по линии участков: Вашловани-Квибиси—Центральный—Ликани

ция и магния увеличивается (от 4,6 до 18,0 мг-экв/л). Все 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 Ликанского участка, наименьшей — Вашловани-Квибисского, промежуточное положение в этом отношении занимает Центральный участок.

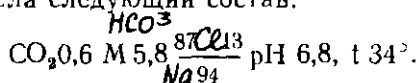
На основе лабораторных данных нами был сделан вывод относительно причин опреснения боржомских минеральных вод в бездействующих скважинах, согласно которому после прекращения самоизлива наступает новая гидрогеодинамическая ситуация, близкая по своему характеру к застойному водному режиму, в условиях которого в нематеринских коллекторах минеральные воды опресняются до минерализации 1,4—3,0 г/л против исходной 6—8 г/л. Этот вывод находит полное подтверждение в результатах полевого эксперимента, проведенного на фонтанирующей эксплуатационной скважине 38-Э, преследовавшего цель выявить характер воздействия на химический состав минеральной воды нарушения режима работы скважины [Тугуши, Дабахишвили, 1984].

Для нарушения гидрогеодинамического равновесия упомянутая скважина (Вашловани-Квибисский 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.

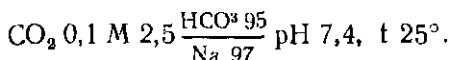
Надо сказать, что по техническим причинам не было обеспечено полное прекращение самоизлива; если при свободном самоизливе дебит скважины был 128 м³/сут., то после ее остановки дебит стал 5 м³/сут. Но этот «недостаток», связанный с остановкой скважины, оказался полезным для получения очень важной гидрогеохимической информации. В этом мы убедимся в ходе обследования 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 ее пуска на протяжении 50 мин из нее изливалась значительно менее минерализованная вода «чисто» содового состава:



Затем минерализация воды постепенно повысилась и после четырех суток она приобрела обычный состав с характерными для минеральной воды этой скважины величиной рН, содержанием CO₂ и температурой.

Обращает на себя внимание стабильность химического состава опресненной воды в первых шести пробах, отобранных в течение 50 мин. В этом интервале времени наблюдалось только лишь некоторое повышение содержания CO₂ с одновременным понижением рН воды.

Следует считать, что за это время на поверхность изливалась вода, заполняющая ствол скважины выше зоны опреснения (на глубине более 700 м). Здесь же заметим, что в момент остановки скважины эта часть ее ствола была заполнена обычной (неопресненной) минеральной водой; затем последняя была целиком вытеснена из ствола опресненной 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 минерализации, одна из которых формируется соответственно в нарушенных, а другая — в нарушенных гидрогеодинамических условиях.

Данные солевого состава проб воды приведены в табл. 20.

Состав воды из скв. 38-Э

№ пробы	t°С	рН	CO <sub>2</sub> , мг/л	Солевой состав, мг-экв/л			Формула химического состава
				NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
0*	34	6,8	572	10,0	57,6	4,4	M 5,8 $\frac{\text{HCO}^{\text{3}}_{87} \text{ Cl } 23}{\text{Na } 94 \text{ Ca } 4}$
6	25	7,4	83	1,6	28,3	0,9	M 2,5 $\frac{\text{HCO}^{\text{3}}_{95}}{\text{Na } 97}$
38	32	6,8	567	9,6	57,4	4,2	M 5,7 $\frac{\text{HCO}^{\text{3}}_{86} \text{ Cl } 14}{\text{M } 5,7 \text{ Na } 94}$

\* Проба 0 взята до остановки скважины, 6 и 38 — соответственно на 50 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. Причем при уменьшении минерализации с 5,8 до 2,5 г/л концентрация NaCl уменьшилась в 6,2 раза (с 10,0 до 1,6 мг-экв/л), а концентрация NaHCO<sub>3</sub> — всего лишь 2 раза (с 50,7 до 28,3 мг-экв/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 минерализация воды снизилась с 6,0—6,5 до 2—3 г/л, при этом концентрация хлористого натрия уменьшилась в 9—14 раз, тогда как соды — всего в 2—3 раза. Диспропорции концентраций этих солей при понижении минерализации воды, по-видимому, обусловлены практически отсутствием в ионно-солевом комплексе пестеринских коллекторов хлоридных солей и наличия в этом комплексе определенного (но неравновесного с несопресненной минеральной водой) количества содообразующих компонентов.

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

Уменьшение всех показателей солевого состава минеральной воды, с одновременным повышением рН и уменьшением CO<sub>2</sub>, 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 смещения двух ти-

пов вод — углекислых минеральных и неуглекислых пресных, в сторону увеличения последней составляющей. Доля ее в ненарушенных условиях самоизлива должна быть значительно меньше. Следует полагать, что примешивающаяся пресная вода имеет минерализацию 0,2—0,3 г/л. В этих пределах варьирует минерализация 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 (более 5,8 г/л) водой может понизить ее минерализацию, при которой ионные соотношения в минеральной воде изменятся совсем незначительно. Однако наблюдающаяся на опытной и в 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 табл. 20 показывает, что при значительном ограничении самоизлива опытной скважины 38-Э понижение минерализации на 3,3 г/л (с 5,8 до 2,5 г/л) произошло главным образом за счет соды; ее концентрация 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 поглощенным кальцием породы с последующим выпадением в осадок  $\text{CaCO}_3$ .

## ФОРМИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД

### Литолого-гидрогеохимические особенности. Основные процессы глауберообразования

Высокоминерализованные (до 10—15 г/л и более) сульфатные натриевые воды обнаружены в ряде артезианских бассейнов платформенного и предгорного типов: Московском, Северо-Двинском, Волго-Уральском, Львовско-Предкарпатском, Вольно-Подольском, Терско-Каспийском и др. Проявления их известны также в межгорных и внутригорных бассейнах Кавказа, Тянь-Шаня и других складчатых областей. Воды генетически связаны преимущественно с терригенными гипсоносными формациями различного возраста (от раннепалеозойского до неогенового), составляющими верхние части осадочного чехла артезианских структур. Пользуясь литературными данными, приведем примеры некоторых наиболее интересных в геохимическом отношении глауберовых вод (табл. 21).

На территории Урало-Поволжья сульфатные натриевые (глауберовые) воды развиты наиболее широко и приурочены к сильноклинистым загипсованным породам верхней перми, но иногда встречаются также и в нижележащих карбонатных осадках кунгурского комплекса. Гидрогеодинамически они приурочены к зоне затрудненной циркуляции, расположенной ниже впадин долины основных рек региона (Камы, Вятки, Ветлуги, Белой) и их притоков, и вскрываются на относительно небольших глубинах: от 20—50 м в речных долинах до 150—200 м на водоразделах.

В вертикальном гидрогеохимическом разрезе сульфатные натриевые воды залегают под сульфатными кальциевыми (1—3 г/л) или гидрокарбонатными натриевыми (0,5—1,5 г/л). Ниже обычно находятся сульфатно-хлоридные или хлоридные натриевые сильнопосоленные воды и рассолы (рис. 17). Глауберовые воды вскрыты скважинами во многих пунктах исследуемого бассейна, что позволяет выделить соответствующую гидрогеохимическую зону мощностью до 100, иногда 200 м.

## Химический состав сульфатных натриевых вод

Местонахождение	Водовмещающие породы, их возраст, глубина, м	Формула состава	Источник сведений
Ангаро-Ленский бассейн, устье р. Тазы, скв. 16-Б	алевролиты, аргиллиты, гипсы (0), 23—56	$N_2 M_{2,2} \frac{SO^{+80} Cl_{12} HCO^{+8}}{Na_{50} Ca_{34} Mg_{16}}$	[Шенякман, 1970]
» с. Туба, берег р. Илама, скв. 129	» 172	$N_2 M_{5,4} \frac{SO^{+84} Cl_{14} HCO^{+32}}{Na_{67} Ca_{22} Mg_{11}}$	
» д. Воробьево, берег р. Ангарты, скв. 129		$N_2 M_{8,5} \frac{SO^{+74} Cl_{24} HCO^{+32}}{Na_{71} Ca_{19} Mg_{10}}$	
Московский бассейн, скв. 37	песчаники, аргиллиты (P <sub>2</sub> ), 110—115	$N_2 M_{24} \frac{SO^{+94}}{Na_{92} Ca_6}$	[Николаев, 1975]
Предкарпатский бассейн, Черновцы, скв. 58	песчаники (K <sub>2</sub> ), 149	$N_2 M_{5,6} \frac{SO^{+76} Cl_{14} HCO^{+10}}{Na_{84} Mg_{11} Ca_5}$	[Кадастр..., 1987]
Молдавский бассейн, Варшавское месторождение, скв. 3-М	пески (P), 193	$N_2 M_{5,4} \frac{SO^{+61} Cl_{21} HCO^{+12}}{Na_{83} Ca_9 Mg_8}$	
Терско-Каспийский бассейн, Баталинское месторождение, источник	глины, пески (+)	$N_2 M_{17,1} \frac{SO^{+87} Cl_8 HCO^{+5}}{Na_{50} Mg_{42} Ca_8}$	[Иванов, Невраев, 1964]
район КМВ Подкумский участок	карбонатно-терригенные породы (I <sub>3t</sub> —P <sub>7</sub> ), 112,4—280,1	$CO_2 2,5 M_{6,6} \frac{SO^{+51} HCO^{+40} Cl_{19}}{Na_{93} Ca_4 Mg_3}$	[Гидрогеология СССР, 1968]
Чечено-Ингушетия, с. Ср. Ачалук	песчаники (N <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	$N_2 M_{9,6} \frac{SO^{+73} Cl_{16} HCO^{+11}}{Na_{76} Mg_{18} Ca_6}$	
Дагестан, с. Стар. Чиркей	мергели (P <sub>2</sub> )	$N_2 M_{7,9} \frac{SO^{+87} Cl_8 HCO^{+5}}{Na_{61} Ca_{29} Mg_{10}}$	
Зап. Грузия, Тержольский район, с. Рупоти	песчаники, глины (N <sub>1</sub> ), 147—155	$N_2 M_{17,9} \frac{SO^{+68} Cl_{20}}{Na_{84}}$	[Гидрогеология СССР, 1970]



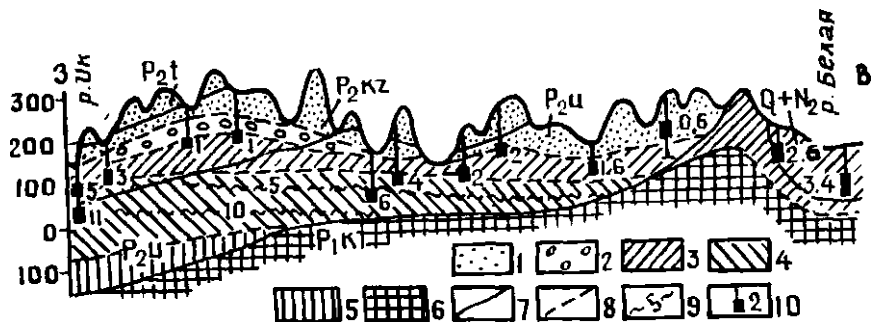


Рис. 17. Гидрогеологический разрез восточной части Волго-Камского артезианского бассейна

Химический состав и минерализация подземных вод (г/л): 1—гидрокарбонатные кальциевые (0,3—1); 2—гидрокарбонатные натриевые (0,5—1); 3—сульфатные кальциевые (1—3); 4—сульфатные натриевые (1,5—15); 5—сульфатно-хлоридные натриевые (свыше 15); 6—водоупорные кунгурские отложения; 7—границы водоносных комплексов; 8—границы гидрогеохимических зон; 9—изолинии минерализации сульфатных натриевых вод, г/л; 10—минерализация воды в интервале опробования, г/л

Минерализация сульфатных натриевых (кальциево-натриевых) вод колеблется от 1,5 до 20,9 г/л, возрастая с глубиной. При минерализации до 6—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. 22, № 1—19). Содержание сульфата натрия 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%), т. е. в 3—8 раз больше, чем в типичных гипсовых (сульфатных кальциевых) водах (см. табл. 22, № 20—29). Общее количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  достигает 10,3 г/л.

Хлоридный ион в глауберовых водах не обнаруживает тесной корреляционной связи с минерализацией, изменяется беспорядочно от 0,7 до 19,1% (0,02—1,6 г/л). Концентрация бикарбоната варьирует в пределах 0,007—0,8 г/л, обнаруживая некоторую тенденцию к снижению по мере роста минерализации. Отличительная особенность вод — очень высокая концентрация в них фтора (до 10,4 мг/л), а также повышенные содержания брома (0,1—1,2 мг/л) и йода (0,01—0,04 мг/л).

Кислородно-азотный и азотный состав характеризуемых вод формируется за счет поступления газов воздуха, и только в очень редких случаях при глубоком погружении подошвы зоны и большой ее мощности в газовой фазе появляется сероводород, генетически связанный с биохимическими процессами в сульфатизированных и битуминозных пермских породах.

Химический состав сульфатных натриевых вод Урало-Поволжья

№ пробы	Место сбора пробы, глубина, м	Водонамещение породы, возраст	Содержание, г/л	Ионный состав, ммоль/л						Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Наличие воды
				HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Козьмедовская. Мари Эл	песчаный, артезианский, Р <sub>1</sub>	3,4 3,7	135,7 82,7	1436 82,7	148,6 1,6	39,1 5,7	22,0 5,3	702,6 89,0	1,5 77,4	SO <sub>4</sub>
2	Белобей. Башкортостан, 130—160	песчаный, глины, Р <sub>2</sub> Ка <sub>2</sub>	3,9 4,3	115,9 93,8	1384 93,8	19,8 1,9	134,4 2,6	198,1 38,9	419,8 41,5	1,0 39,6	SO <sub>4</sub> Ca
3	Пыган-Касы. Чувашия, 90,2	песчаный, артезианский, известняк, Р <sub>1</sub>	3,0 6,4	174,7 65,9	1833 65,9	121,5 7,7	59,3 6,7	33,6 6,2	889,5 87,1	2,1 79,4	SO <sub>4</sub>
4	Нордмизово. Башкортостан, 20—48	песчаный, Р <sub>1</sub>	3,0 0,2	6,6 89,7	1853 89,7	168,5 11,3	98,9 1,3	36,7 6,9	816,1 81,8	1,8 79,7	SO <sub>4</sub>
5	Комсомольский. Самарская обл., 127—130	песчаный, известняк, доломиты, Р <sub>2</sub> Ка <sub>2</sub>	3, 14,3	384,4 68,2	144, 68,2	276,6 17,7	505,0 56,4	13,16 2,2	425,3 41,4	0,6 23,7	SO <sub>4</sub> Ca
6	Большой-Польский. Нижегородская обл., 112,5	песчаный, известняк, Р <sub>1</sub>	3,3 4,3	122,3 77,4	1712 77,4	296,2 18,9	62,1 6,8	53,3 9,5	884,9 83,7	1,7 65,4	SO <sub>4</sub>
7	Чушары. Башкортостан, 15,6—28,7	известняк, песчаный, Р <sub>1</sub>	3,5 7,2	213,6 90,3	2381 90,3	49,7 2,7	304,6 30,2	100,9 16,5	616,1 53,3	1,5 50,5	SO <sub>4</sub> Ca
8	Таймасово. Башкортостан, 19—84	песчаный, известняк, Р <sub>1</sub>	3,7 9,5	294,7 83,1	2100 83,1	150 2,4	655 39,4	29,2 4,7	606,5 45,9	1,5 43,5	SO <sub>4</sub> Ca

1	2	3	4	5
9	Ананино, Пермская обл.	песчаники, аргиллиты, $P_{1k}$	3,6	270 8,7
10	Нуресво, Башкирия, 13,6—54,3	алевролиты, известняки, песчаники, $P_{2u}$	3,8	216,6 6,5
11	Новоошлы, Башкирия, 26—93	известняки, песчаники, $P_{2u}$	4,0	180 5,0
12	Камские поляны, Татария, 140	известняки, гипсы, $P_{1k}$	4,6	471,7 11,2
13	Старо-Артаул, Башкирия, 71—75,9	аргиллиты, алевролиты, песчаники, $P_{2u}$	4,6	176,9 4,3
14	Старосаины, Башкирия, 52—73	песчаники, $P_{2u}$	4,8	220,3 5,0
15	Нуреево, Башкирия, 54,3—95	песчаники, аргиллиты, алевролиты, $P_{2u}$	5,4	158,7 3,4
16	Верхние Лемезы, Башкирия, 9—78	песчаники, известняки, $P_{1k}$	5,6	318,5 6,6
17	Тюркеево, Башкирия, 8,9—74,5	песчаники, $P_{2u}$	6,1	122,0 2,2
18	Зубово, Нижегородская обл., 30,6	глины, мергели, песчаники, $P_{2f}$	6,1	79,3 1,4

Продолжение табл. 22

6	7	8	9	10	11	12
1810 74,1	310 17,2	530 48,5	3,0 0,5	640 51,0	1,1 33,8	SCaNa
2394 91,8	32,0 1,7	166,3 15,3	42,6 6,4	977,3 78,3	2,4 76,6	SNa
2474 86,3	184,4 8,7	400,8 33,5	154,4 21,3	620,5 45,2	1,3 36,5	SMgCaNa
2318 69,7	469,8 19,1	451,7 32,6	168,5 20,0	755,2 47,4	1,2 28,3	SMgCaNa
2891 89,8	141,1 5,9	406,8 30,2	103,4 12,6	886,0 57,2	2,0 51,3	SCaNa
3197 93,0	50,0 2,0	344,7 24,1	277,1 31,8	726,3 44,1	1,8 42,1	SCaMgNa
3479 94,4	58,6 2,2	351,7 22,9	43,2 4,6	1278 72,5	3,2 70,3	SCaNa
3517 92,7	19,9 0,7	432,9 27,4	29,2 3,0	1264 69,6	3,2 68,9	SCaNa
3507 80,5	556,7 17,3	368,7 20,3	158,1 14,3	1364 65,4	2,5 48,1	SCaN
3696 85,1	432,6 13,5	478,9 26,4	164,2 14,9	1221 58,7	2,4 45,2	SCaNa

г	3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
19	Самодвижущая гравитация, $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	6,2	57,9	4102	157,1	338,9	558,3	1357	3,2	86,9	
			1,1	94,1	5,8	20,8	14,2	65,0	60,2		
20	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	6,2	798,3	3973	73,6	212,9	221,1	1405	3,5	8,6	
			14,2	83,6	2,2	13,1	19,8	66,9	94,7		
21	Самодвижущая гравитация, $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	7,1	864	4987	617,0	944,7	75,2	1858	3,7	9,9	
			1,2	83,9	15,7	36,5	5,9	77,6	90,9		
22	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	8,7	122,0	674	120,6	393,6	141,1	244	5,5	9,9	
			1,6	95,7	2,7	12,7	9,3	78,0	75,3		
23	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	9,7	115,9	5882	654,1	358,7	215,6	215,6	5,2	8,3	
			1,3	85,8	12,8	12,5	12,5	75,0	62,0		
24	Малая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	10,5	94,6	7034	78,0	338,7	122,8	283	7,1	9,9	
			1,3	95,5	1,5	11,3	3,7	92,1	80,5		
25	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	11,9	88,5	7125	98,5	355,7	134,4	255	7,1	9,9	
			0,9	94,3	4,8	11,3	7,0	81,6	79,8		
26	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	12,7	85,4	849	105,0	363,7	98,5	298	8,4	9,9	
			0,7	94,6	14,7	9,0	1,1	86,9	72,2		
27	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	13,6	85,1	941	120	133,0	39,3	476	9,3	9,9	
			0,4	95,0	15,5	2,9	12,9	81,9	60,3		
28	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	17,3	170,9	983	132	406,6	12,9	592	13,3	9,9	
			1,1	90,8	18,1	7,9	4,9	57,2	60,1		
29	Большая Пирам. $P_{\text{г}}$ Сред. Числен. попул. $P_{\text{г}}$ 200	20,9	74,1	1253	123	116,5	133,9	186	9,8	9,9	
			0,4	84,8	14,8	18,7	12,8	68,5	53,7		

Температура вод 5—8°C, реакция среды щелочная (рН до 8,8) окислительно-восстановительный потенциал обычно имеет положительные значения.

В монографии Е. В. Посохова [1972] рассматриваются следующие процессы, ведущие к появлению сульфатов натрия в природных водах:

- 1) выщелачивание минералов сульфатов натрия, захороненных в породах в эпохи континентального галогенеза;
- 2) метаморфизация содовых вод при воздействии их на гипс по схеме:  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{вода}) + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{гипс}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{кальцит}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{вода}) + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3) смешение гидрокарбонатных натриевых и сульфатных кальциевых (или магниевых) вод по аналогичной реакции;
- 4) катионный обмен между натрием ПК пород и кальцием сульфатных вод, фильтрующихся через эти породы.

Скопления сульфатных натриевых минералов (мирабилит, тенардит, астрахаит, глауберит и др.) в земной коре встречаются исключительно редко (Чульадырское соляное месторождение в Казахстане, Узунсу в Туркмении, Шабыркольское, Желдысу Кочкорское в Киргизии и др.) [Иванов, 1973]. Все они связаны с внутриконтинентальными палеобассейнами неогенового возраста. При выщелачивании мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и глауберита ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) на Тянь-Шане, как показано А. И. Дзэнс-Литовским [1962], А. И. Муном и А. Б. Бектуровым [1956], образуются водные растворы сульфатного натриевого состава с минерализацией до 100 г/л. Еще более крепкие (120—181 г/л) сульфатные и хлоридно-сульфатные натриевые (магниево-натриевые) рассолы характерны для озерно-континентальных засоленных эпсомит-шенитовых и гипс-ангидритовых миоценовых осадков Предкарпатя (участок Бани).

Следует отметить, что сульфатные натриевые соли в пермских отложениях Урало-Поволжья не установлены. Но даже если и предположить их накопление в верхнепермскую эпоху, никак нельзя допустить сохранение этих высокорастворимых (168 г/л) соединений в породах, в течение геологически длительного времени промываемых инфильтрационными водами. Таким образом, процессы выщелачивания  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в формировании сульфатных натриевых вод исследуемого региона крайне маловероятны. С позиции этой гипотезы трудно дать удовлетворительное объяснение относительно низкой, несмотря на высокую растворимость соответствующих солей, минерализации глауберовых вод и их широкой распространенности в Урало-Поволжье.

При воздействии содовых вод на гипс или смешении их с сульфатными кальциевыми (магниевыми) водами существенного накопления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не происходит. Так как минерализация первых не превышает 1—1,5 г/л, а вторых — 3—4 г/л, то, как показывают расчеты, при их смешении невозможно получить сульфатную натриевую воду с минерализацией более 1—1,5 г/л.

Вряд ли нужно еще раз останавливаться на гидрогеохимической роли гидролитических процессов в полевошпатовых породах, достаточно подробно рассмотренных применительно к маломинерализованным содовым водам. Совершенно очевидно, что в результате гидролиза верхнепермских пород доля натрия в составе более минерализованных сульфатных вод будет еще более скромной, чем в гидрокарбонатных: среди катионов этих вод будут ещительнее превалировать щелочноземельные компоненты.

Метаморфизация сульфатных кальциевых вод за счет процессов катионного обмена сомнений не вызывает; она доказана как теоретически, так и экспериментально, и речь может идти лишь о кинетике и масштабах проявления этих процессов в земной коре. В результате могут образоваться почти чистые сульфатные натриевые воды. Вместе с тем, поскольку обменно-адсорбционные процессы протекают в строгом соответствии с законом действующих масс (т. е. в эквивалентных количествах), принято считать, что минерализация сформировавшейся воды не должна превышать исходную, а именно 2—3 г/л.

Так, С. А. Дуров [1961], отрицая возможность образования более минерализованных сульфатных натриевых вод в гипсоносных породах, писал: «...гипс может растворяться в воде, это бесспорно, но остается не известным, как может в подземных условиях увеличиваться концентрация  $SO_4$  в 5—7 раз, превышая то, которое отвечает растворимости гипса... бездоказательная ссылка на катионный обмен совершенно ненаучна». Е. В. Посохов [1975] считал, что «...при таком способе исключается образование сульфатных натриевых вод с минерализацией более 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 катионного обмена и растворения реализуются в одном объеме воды. Но их никак нельзя переносить на природные гидрогеологические структуры, где сульфатные кальциевые воды (до 3 г/л) в терригенных породах с ПК «морского» (натриевого) типа метаморфизуются в сульфатные натриевые воды (той же минерализации), которые в свою очередь вновь поступают в загипсованные породы, не исчерпавшие своего резерва сульфата кальция и адсорбированного натрия. Вопрос заключается в том, сохранится ли растворяющая способность сульфатной натриевой воды к гипсу, тормозятся ли при этом и до какой степени процессы катионного обмена между водой и породой.

Натурными и экспериментальными исследованиями установлено, что отличительной геохимической особенностью зоны сульфатных натриевых вод служит ассоциация гипса среди водорастворимых солей верхнепермских отложений и натрия в их ПК. В этой зоне, как и в вышележащей гидрокарбонатной натриевой, наиболее высокими поглотительными свойствами обладают глины и аргиллиты (до 50—55 мг-экв/100 г); емкость ПК песчаников и алевролитов обычно ниже 30—40 мг-экв/100 г (см. табл. 4,

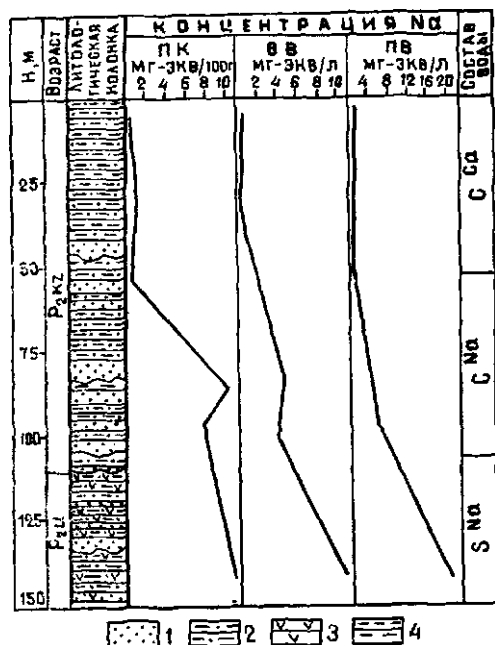


Рис. 18. Изменение концентраций натрия в поглощенном комплексе (ПК), водных вытяжках (ВВ) и подземных водах (ПВ) верхнепермских пород с глубиной

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

ния и катионного обмена формируется своеобразная гидрогеохимическая зональность, заключающаяся в последовательной смене с глубиной гидрокарбонатных кальциевых вод гидрокарбонатными натриевыми, а последних — гидрокарбонатно-сульфатными и сульфатными натриевыми. Иллюстрацией может служить гидрогеохимический разрез скважины в районе с. Карабаш (Башкортостан) (рис. 18).

Полное соответствие катионного состава подземных вод и ПК верхнепермских пород свидетельствует о том, что образование минерализованных сульфатных натриевых вод происходит при участии ионообменных процессов в системе вода—порода.

### Кинетика и гидрогеохимические последствия ионного обмена в сульфатизированных породах

Для выяснения кинетики процессов, ведущих к накоплению в природных растворах сульфатного и натриевого ионов, проведена

№ 21—27). Однако и тем и другим, вне зависимости от их емкостных показателей, свойственно наличие больших количеств обменного натрия (0,2—0,6 н/100 г). Отношение  $r_{Ca}/r_{Na} + r_K$  низкое (0,8—1,3, иногда 1,8—2,1).

При отсутствии в гипсоносных терригенных породах обменных ионов натрия образование сульфатных натриевых вод не происходит. Не характерны они и загипсованным карбонатным осадкам. Наблюдающиеся в ряде случаев наличие в них глауберовых вод объясняется перетоком из выше- или нижележащих терригенных отложений, с которыми генетически связаны эти воды.

Таким образом, в обстановке инфильтрационного гидрогеодинамического режима под влиянием процессов выщелачива-



серия опытов по взаимодействию воды с верхнепермскими породами. Опыты проводились на трех образцах (два песчаника и один алевролит), отобранных из скважин в интервалах залегания сульфатных натриевых вод. Концентрация натрия в поглощенном комплексе пород составляет 11,65—13,0 мг-экв/100 г (268—199 мг/100 г), величина отношения  $r_{Ca}/r_{Na} + r_{K}$  равна 0,63—0,90. Среди водорастворимых солей присутствуют карбонат и сульфат кальция в количестве соответственно 28,6—32,3 и 1,9—3,1% (табл. 23).

Таблица 23

Состав поглощенного комплекса и растворимых солей опытных проб

Номер	Порода, ее возраст	Глубина отбора пробы, м	Поглощенные катионы, мг/100 г, мг-экв/100 г, % экв				Емкость обмена, мг-экв/100 г	$r_{Ca^{2+}}/r_{Na^{+}} + r_{K^{+}}$	Водорастворимые соли,	
			$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^{+}$	$K^{+}$			$CaSO_4$	$CaCO_3$
1	алевролит, $P_2KZ + u$	135—29	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	не обн.	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, $P_2KZ + u$	175—47	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 многофазовых вытяжек дистиллированной водой из указанных пород. При этом в первых вытяжках отношение массы породы к массе воды составляло 1:2, т. е. в опыте 1—1400/2800, в опыте 2—800/1600 и в опыте 3—900/1800.

После непрерывного механического перемешивания в течение 5 ч твердая и жидкая фазы суспензии отделялись путем центрифугирования. Затем по ранее описанной методике производился анализ ПК осадка, одновременно часть раствора шла на исследование его ионного состава.

Оставшийся после 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

Химический состав многофазовых вытяжек из верхнепермских пород

Номер вытяжки	Порода раствор г/мл	Выход раствора, мл	Сумма ионов, г/л	Содержание, г/л, % экв								
				главных ионов							главных солей	
				$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CaSO}_4$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Опыт 1 (алевролит)

1	1407	1850	5,3	0,21	3,49	0,01	0,47	0,09	1,03	0,01	3,18	1,33
	2800			4,5	95,0	0,5	30,9	10,0	58,7	0,4	58,6	26,4
2	850	1100	7,8	0,43	5,01	0,03	0,47	0,12	1,81	0,02	5,56	1,12
	1700			6,2	93,1	0,7	20,9	8,5	70,2	0,4	69,9	14,7
3	500	622	9,7	0,61	6,04	0,05	0,46	0,15	2,33	0,02	7,12	0,48
	1000			7,3	91,6	1,1	16,8	9,1	73,8	0,3	73,0	9,5
4	280	350	10,4	0,7	6,45	0,07	0,46	0,15	2,59	0,02	7,88	0,78
	560			7,8	90,9	1,3	15,6	8,1	76,0	0,3	75,0	7,8
5	145	160	11,0	0,98	6,60	0,09	0,46	0,16	2,75	0,02	8,34	0,48
	290			10,3	88,1	1,6	14,7	8,3	76,6	0,4	75,4	4,4
6	55	58	12,1	1,0	7,30	0,11	0,46	0,18	3,06	0,02	9,28	0,44
	110			9,6	88,6	1,8	13,4	8,7	77,6	0,3	76,1	3,8

Опыт 2 (песчаник)

1	800	1200	5,1	0,15	3,36	0,04	0,48	0,07	1,0	0,01	2,98	1,50
	1600			3,3	95,1	1,6	33,2	7,6	58,6	0,4	57,6	29,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2	$\frac{500}{1000}$	650	7.1	9.24	4.56	9.07	9.46	0.1	1.60	9.00	4.82	4.31
3	$\frac{250}{500}$	320		9.37	6.33	9.11	9.46	0.12	2.33	9.02	7.01	1.16
4	$\frac{120}{240}$	160	10.3	4.5	9.35	2.2	17.0	5.1	75.2	0.4	7.64	15.5
5	$\frac{60}{120}$	60	12.1	9.73	6.73	9.16	9.46	0.13	2.61	0.02	7.73	1.09
				4.8	92.2	3.0	15.6	7.1	77.9	0.3	74.3	10.3
				6.9	83.8	3.3	12.5	6.4	73.7	0.3	76.7	6.7

Грав. 3 (продолжение)

1	$\frac{900}{1800}$	1300	4.9	0.15	3.22	6.34	9.48	9.06	0.95	0.91	2.88	1.46
2	$\frac{600}{1200}$	950	7.1	3.5	9.6	3.5	33.9	7.1	53.6	0.4	57.2	9.5
3	$\frac{400}{800}$	500	8.6	6.2	4.39	9.99	9.46	9.1	1.03	0.02	4.87	1.33
4	$\frac{250}{500}$	350	9.9	7.1	9.1	2.5	22.6	7.7	63.4	9.3	67.2	19.2
5	$\frac{120}{240}$	190	10.7	9.31	5.47	9.13	9.46	9.17	2.98	6.02	6.5	1.35
6	$\frac{60}{120}$	60	11.7	9.67	9.39	3.9	18.7	7.3	73.7	0.3	70.9	11.7
7	$\frac{30}{60}$	30	12.3	9.69	6.38	9.5	9.45	6.12	2.50	9.02	7.41	1.39
				4.6	32.2	3.2	15.8	7.1	76.8	0.3	70.9	11.2
				9.49	5.63	9.53	9.46	0.13	2.7	0.02	7.65	1.02
				5.2	91.5	4.3	15.1	7.2	77.4	0.3	74.3	7.3
				9.67	7.75	9.30	9.46	0.13	3.11	0.02	8.75	9.32
				6.6	88.2	5.2	13.9	6.6	79.2	0.3	74.3	7.3
				9.73	7.55	9.31	9.46	0.14	3.20	0.02	9.21	9.35
				6.9	85.7	5.4	13.1	6.9	75.7	0.3	74.6	6.2

приготовления вытяжек 3 и т. д. В зависимости от количества исходного материала в каждом из опытов было проведено от пяти до семи вытяжек. Таким образом, одна и та же вода 5—7 раз вступала в реакции растворения и катионного обмена со свежей породой. Тем самым моделировался природный гидро-геохимический процесс, заключающийся в метаморфизации воды при ее фильтрации через гипсоносные терригенные породы с «морским» типом ПК.

Химический состав вытяжек приведен в табл. 24. Как видно результаты экспериментальных исследований, выполненных на трех образцах верхнепермских пород, не имеют принципиальных отличий друг от друга. Во-первых, следует отметить, что в ходе опытов происходит постепенное нарастание минерализации вытяжек от 4,9—5,3 до 12,1—12,3 г/л. Рост минерализации обеспечивается преимущественно за счет 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. Концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  хоть и испытывает некоторое увеличение, однако их роль в ионно-солевом составе вытяжек в целом остается резко подчиненной.

Уже при первом взаимодействии между водой и породой образуется сульфатный кальциево-натриевый раствор, который в дальнейшем в результате уменьшения содержания кальция (и в относительном, и в абсолютном выражениях) переходит в раствор существенно сульфатного натриевого состава. Накопленное в результате опытов количество сульфата натрия достигает 9,2—9,4 г/л (75—77%).

Важно отметить, что содержание сульфатного иона в наиболее минерализованных вытяжках в 5 раз превышает таковое в сульфатных кальциевых водах, образующихся при растворении гипса. Следовательно, в процессе опытов сульфатные натриевые воды дополнительно переводят в раствор сульфат кальция, хотя его содержание (растворимость) во все более концентрированном сульфатном натриевом растворе постепенно уменьшается (от 1,4—1,5 до 0,4—0,8 г/л).

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

Существенно изменилась и структура ПК пород (табл. 25). Наиболее интенсивное замещение в нем натрия кальцием наблюдается на первом этапе опыта (в вытяжках 1,2), когда комплекс теряет более половины адсорбированного натрия. В связи с этим величина отношения  $\text{гCa/гNa} + \text{гK}$ , которая до опыта равнялась 0,65, скачкообразно возросла до 3,5. 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 емкость ПК.

Изменение состава поглощенного комплекса пород в ходе эксперимента  
(опыт 3)

Номер вы- тяжки	Поглощенные катионы, мг/100 г, мг-эка/100 г, % экв				Емкость обмена, мг-эка/100 г	$rCa^{2+}/$ $rNa^{+}+rK^{+}$
	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^{+}$	$K^{+}$		
Свежая порода						
1	152,1	28,0	268,0	17,9	22,2	0,65
	7,59	2,5	11,65	0,46		
	34,2	11,3	52,5	2,0		
	307,4	36,6	92,0	18,0	22,8	3,44
	15,34	3,0	4,0	0,46		
2	67,3	13,2	17,5	2,0	23,5	2,04
	282,4	30,5	147,1	19,7		
	14,09	2,5	6,4	0,51		
3	60,0	10,6	27,2	2,2	22,6	1,30
	222,2	36,6	183,9	19,7		
	11,09	3,0	8,0	0,51		
4	49,1	13,3	35,4	2,2	21,3	1,26
	221,2	18,3	190,8	17,9		
	11,04	1,5	8,3	0,46		
5	51,8	7,0	39,0	2,2	22,9	1,07
	227,0	12,2	232,2	18,4		
	11,33	1,0	10,1	0,47		
6	49,5	4,4	44,1	2,0	23,2	1,07
	214,2	30,5	218,4	19,7		
	10,69	2,5	9,5	0,51		
7	46,1	10,8	40,9	2,2	22,5	0,9
	189,8	30,5	229,9	20,8		
	9,47	2,5	10,0	0,53		
	42,1	11,1	44,4	2,4		

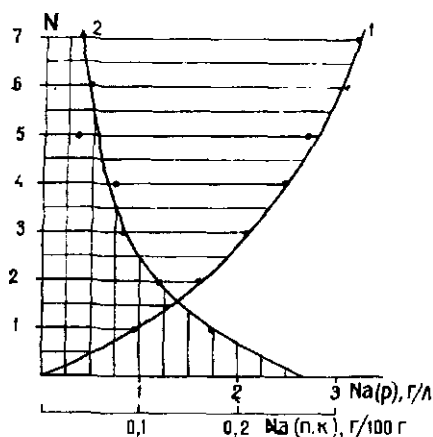


Рис. 19. Изменение концентрации натрия в растворе (кривая 1) и вытесненного из поглощенного комплекса породы (кривая 2)

гидрогеохимическая система  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (раствор) —  $\text{CaSO}_4$  (порода) — поглощенный комплекс придет в равновесное состояние.

Надо подчеркнуть тот факт, что на всех стадиях проведенного эксперимента сохраняется баланс ионов в поглощенном и гидратированном состояниях. Константа равновесия  $K$  в уравнении обменной адсорбции [Горбунов, 1948] изменяется в узком диапазоне (3,3—3,9), следовательно, реакция обмена протекает в соответствии с законом действующих масс.

С накоплением в растворе сульфатов натрия и снижением растворимости гипса процессы катионного обмена затухают. Так, в последней серии вытяжек с минерализацией 10—12 г/л в них переходит всего 10—20% адсорбированного натрия (рис. 19). Величина  $r_{\text{Ca}}/r_{\text{Na}} + r_{\text{K}}$  при этом становится меньше 1, т. е. приближается к первоначальной. Исходя из этой тенденции (рис. 20), следует ожидать, что при минерализации раствора, равной 14—16 г/л (что соответствует максимальной минерализации подземных глауберовых вод), растворение гипса завершится и

Таблица 26

Химический состав водных вытяжек  
и сульфатных натриевых подземных вод

№ пробы	Водные вытяжки	Подземные воды
1	$\text{M } 0,8$ $\text{SO}^{481} \text{ HCO}^{316} \text{ Cl } 3$ $\text{Na } 84 \text{ Ca } 12 \text{ Mg } 4$	$\text{M } 2,8$ $\text{SO}^{486} \text{ HCO}^{310} \text{ Cl } 4$ $\text{Na } 83 \text{ Ca } 14 \text{ Mg } 3$
2	$\text{M } 0,47$ $\text{SO}^{452} \text{ HCO}^{346} \text{ Cl } 2$ $\text{Na } 79 \text{ Ca } 14 \text{ Mg } 7$	$\text{M } 3,0$ $\text{SO}^{488} \text{ HCO}^{311} \text{ Cl } 1$ $\text{Na } 77 \text{ Ca } 16 \text{ Mg } 7$
3	$\text{M } 5,1$ $\text{SO}^{495} \text{ HCO}^{33} \text{ Cl } 2$ $\text{Na } 59 \text{ Ca } 33 \text{ Mg } 8$	$\text{M } 4,7$ $\text{SO}^{490} \text{ Cl } 6 \text{ HCO}^{34}$ $\text{Na } 57 \text{ Ca } 30 \text{ Mg } 13$
4	$\text{M } 8,6$ $\text{SO}^{493} \text{ HCO}^{34} \text{ Cl } 3$ $\text{Na } 74 \text{ Ca } 19 \text{ Mg } 7$	$\text{M } 8,9$ $\text{SO}^{491} \text{ Cl } 6 \text{ HCO}^{33}$ $\text{Na } 70 \text{ Ca } 20 \text{ Mg } 10$
5	$\text{M } 12,1$ $\text{SO}^{489} \text{ HCO}^{39} \text{ Cl } 2$ $\text{Na } 78 \text{ Ca } 13 \text{ Mg } 9$	$\text{M } 11,3$ $\text{SO}^{493} \text{ Cl } 4 \text{ HCO}^{33}$ $\text{Na } 82 \text{ Ca } 11 \text{ Mg } 7$

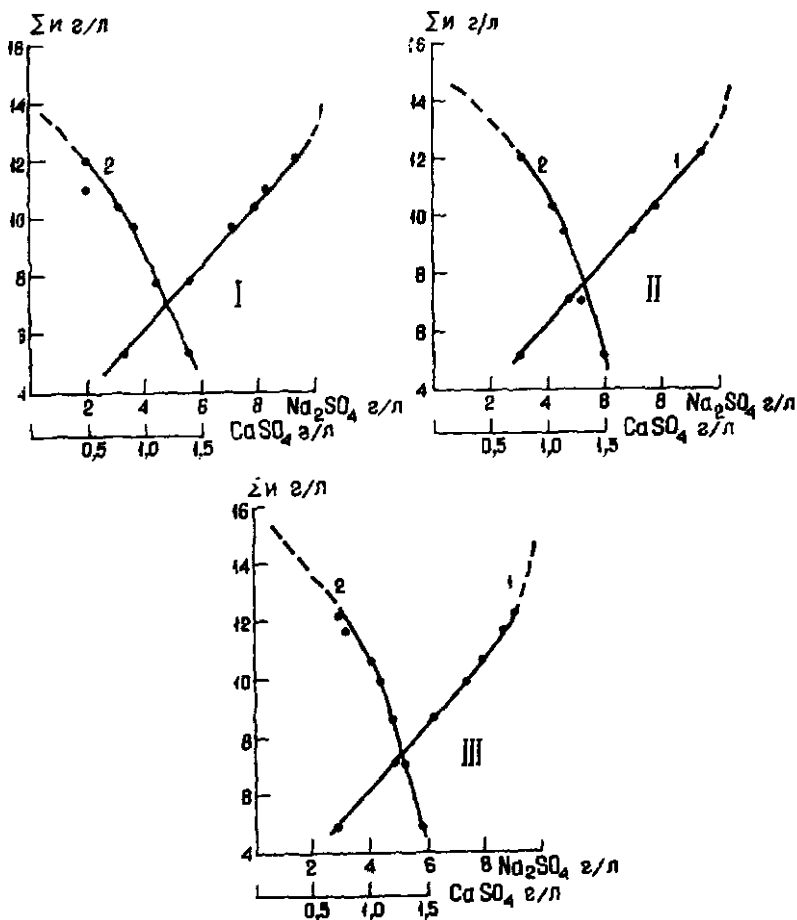


Рис. 20. Поведение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (кривая 1) и  $\text{CaSO}_4$  (кривая 2) в модельных растворах (I—III—номера опыта)

Сопоставительные данные, иллюстрирующие идентичность состава сульфатных натриевых водных вытяжек из верхнеюрских пород и подземных вод, циркулирующих в этих породах, приведены в табл. 26. Они служат еще одним аргументом в пользу обменно-адсорбционной концепции происхождения минерализованных сульфатных натриевых вод.

Подобные же опыты, направленные на выяснение роли ионообменных процессов в формировании сульфатных натриевых вод, были проведены на образцах пород, отобранных в районе месторождения минеральных вод Джава (Карталинский артезианский бассейн Грузинской глыбы) и с. Новоблагодатное (район Кавказских минеральных вод). 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 четырех образцах пород с морским типом ПК. Для сравнения результатов был выполнен еще один опыт на образце гипсоносного суглинка с континентальным (кальцевым) типом ПК.

Сразу же следует отметить, что опыты на образцах пород морского генезиса показали идентичные результаты, касающиеся характера накопления в растворе сульфата натрия. Состав водных вытяжек из сарматского алевролита, отобранного из керна скв. 45 с глубины 237 м, пробуренной в районе с. Джава, приведен в табл. 27. Среди водорастворимых солей присутствуют гипс (1,8%) и кальцит (21,6%). Емкость ПК исследуемого алевролита составляет 25,8 мг-экв/100 г. Концентрация поглощенного натрия 12,2, кальция — 10,4, магния — 3,2 мг-экв/100 г; гСа/гNa равно 0,85.

Таблица 27

**Химический состав многофазовых водных вытяжек  
из сарматского алевролита**

№ вытяжки	Сумма ионов, г/л	Содержание, мг/л, мг-экв/л, % экв							
		главных ионов						главных солей	
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	CaSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	6,4	268,4	3948	177,3	408,8	15,8	1609	1080	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	17650
		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	83,7
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	1000	826,2	363,7	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	198,6
		0,9	87,6	11,5	6,7	0,3	93,0	6,7	81,3
7	17,2	134,2	1029	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



Аналитические данные показали, что в ходе эксперимента по мере увеличения соотношения порода—вода (1:1—7:1) концентрация натрия возрасла 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). Минерализация заключительных вытяжек достигла 17 г/л; содержание сульфата натрия в них около 14 г/л. Количество сульфат-иона 10—10,3 г/л (208—214 мг-экв/л), что более чем в 10 раз превышает концентрацию кальция в эквивалентном выражении. Есть все основания утверждать, что дефицит кальция в данном случае — это то количество его, которое перешло в ПК породы, вернее обменяно на эквивалентное количество натрия.

Предел концентрирования  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (13,85 г/л) достигнут в вытяжке 6. Дальнейшее взаимодействие раствора со свежей породой не ведет к накоплению в нем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Результаты трех остальных опытов с терригенными породами морского генезиса ( $\text{N}_1\text{S}$ ,  $\text{P}_1$ ,  $\text{K}_1$ ) не имеют принципиальных отличий от вышеописанного. Были получены высокоминерализованные (9—14,3 г/л) модельные растворы сульфатного натриевого состава ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5,8—12,1 г/л). Причем содержание последнего зависит от концентрации натрия в ПК. Так, в опыте с образцом сарматского песчаника, обедненного обменным натрием (4,8 мг-экв/100 г;  $\text{гCa/гNa} = 6,0$ ), несмотря на довольно высокую емкость ПК (99,6 мг-экв/100 г), содержание сульфата натрия в растворе не превысило 5,75 г/л. В то же время в вытяжках из пород, относительно богатых адсорбированным натрием (10—15 мг-экв/100 г), концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  достигла, как указывалось, 12—14 г/л.

В вытяжках из сульфатизированного суглинка ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  4,2%,  $\text{CaCO}_3$  3,4%) с континентальным типом ПК ( $\text{Ca}$  24,8,  $\text{Mg}$  2,1 мг-экв/100 г,  $\text{Na}$  отсутствует), взятого с глубины 6 м из шурфа в районе пос. Самгори, накопления сульфата натрия и существенного роста минерализации при увеличении соотношения порода—вода не происходит. Они во всех случаях имеют сульфатный кальциевый состав и минерализацию 2,5—2,8 г/л, соответствующую растворимости гипса (табл. 28).

Таким образом, результаты экспериментальных исследований, выполненных авторами независимо друг от друга на образцах гипсоносных терригенных пород различного возраста с морским обликом поглощенных оснований, позволяют констатировать, что ведущая роль в формировании высокоминерализованных сульфатных натриевых вод принадлежит ионообменным реакциям между кальцием гипсовых вод и натрием, адсорбированным глинистыми минералами.

Необходимо отметить, что в артезианских бассейнах Предкавказского прогиба и Кавказа чистые сульфатные натриевые воды встречаются довольно редко и имеют очаговое развитие. Они, в частности, известны в песчано-глинистых осадках майкопской серии (олигоцен-нижний миоцен) и среднего миоцена, пестроцвет-

**Химический состав многообразовых водных вытяжек  
континентального суглинка**

№ вытяжки	Сумма ионов, г/л	Содержание, г/л, г-экв/л, % экв							
		главных ионов						главных солей	
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
1	2,5	73,2	1691	—	641,3	53,5	—	2097	265
		1,2	35,2	—	32,0	4,4	—	30,8	
		3,3	96,7	—	87,9	12,1	—	84,6	12,1
2	2,5	61,0	1748	—	645,3	38,9	—	2195	193
		1,0	36,4	—	32,2	3,2	—		
		2,7	97,3	—	90,4	9,6	—	87,7	9,6
3	2,6	48,8	1834	—	681,4	60,8	—	2255	301
		0,8	38,2	—	34,0	5,0	—		
		2,1	97,9	—	87,2	12,8	—	85,1	12,8
4	2,8	61,0	1921	—	717,4	63,2	—	2368	313
		1,0	40,0	—	35,8	5,2	—		
		2,4	97,6	—	87,3	12,7	—	84,9	12,7
5	2,7	61,0	1902	—	693,4	73,0	—	2283	361
		1,0	39,6	—	34,6	6,0	—		
		2,5	97,5	—	85,2	14,8	—	82,7	14,8
6	2,8	61,0	1921	—	709,4	70,5	—	2327	350
		1,0	40,0	—	35,4	5,8	—		
		4,8	95,2	—	85,9	14,1	—	81,1	14,1

ной гипсоносной толще титонского яруса верхней юры. Так, на Абадхезской площади Приазовского бассейна сульфатные и хлоридно-сульфатные натриевые воды титона залегают на глубине 0,65—1,03 км и имеют минерализацию 4,7—6,0 г/л [Гидрогеология СССР, т. 11, 1968]. В районе КМВ (Подкумский участок) в титон-палеозойских отложениях на глубине 112—363 м встречены гидрокарбонатно-сульфатные натриевые и кальциево-натриевые воды с минерализацией 6—7 г/л. Они характеризуются высокими концентрациями CO<sub>2</sub>, обусловившими формирование карбонатной составляющей вод.

## РОЛЬ КАТИОННОГО ОБМЕНА В МЕТАМОРФИЗАЦИИ РАССОЛОВ

### Геохимические типы рассолов

Урало-Поволжье является крупным соленосным бассейном на востоке Русской плиты. Мощность галогенной формации пермского возраста в его пределах достигает сотен метров. Генетически связанные с галогенными породами рассолы подразделяются по условиям залегания на подсолевые, межсолевые и надсолевые. В геохимическом отношении среди них выделяются три основных типа: 1) хлоридные магниевые, натриево-магниевые (230—400 г/л); 2) хлоридные натриевые (36—320 г/л); 3) хлоридные натриево-кальциевые, кальциево-натриевые (200—330 г/л).

Хлоридные магниевые рассолы принадлежат к категории межсолевых. Они заполняют изолированные резервуары в ангидритах и солях кунгурского и казанского ярусов и вскрываются на глубине 395—1144 м (Бузулукская впадина, Краснокамский бассейн). Рассолы этого типа содержат очень высокие концентрации магния (до 74 г/л), брома (1,0—5,3 г/л), калия (13,1—41,9 г/л) и бора (0,22—1,22 г/л). Величина отношения  $\text{гNa/гCl}$  изменяется от 0,12 до 0,6,  $\text{Cl/Br}$  — от 42 до 78,  $\text{гSO}_4 \cdot 100/\text{гCl}$  — обычно 1,5—3,0. Содержание кальция 0,52—8,2 г/л (0,4—5,6%). Водорастворенные газы представлены преимущественно азотом и метаном, концентрация сульфидов низкая (до 60 мг/л). Эти весьма крепкие рассолы являются слабоизмененной маточной рапой, соответствующей галит-карналлитовой стадиям галогенеза.

К хлоридному натриевому типу относятся рассолы надсолевых и в значительной мере подсолевых отложений (до глубины 1—1,5 км), залегающих в зоне весьма затрудненной циркуляции. Отличительные черты их — низкая метаморфизация ( $\text{гNa/гCl} \approx 1$ ) обедненность бромом (менее 0,2 г/л,  $\text{Cl/Br}$  до 8000), высокая сульфатность  $\text{гSO}_4 \cdot 100/\text{гCl}$  — 1—10) и бороносность (до 300 мг  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{л}$  и более). Газовый состав их сероводородно-азотный и сероводородно-углекисло-метаново-азотный. Генетически это типичные рассолы выщелачивания включающих каменную соль галогенных и карбонатных палеозойских пород.

Химический состав хлоридных натриево-кальциевых рассолов Урало-Волжского

№ проб	Местонахождение, категория разведочная площадь	Геохимический характер флюидов	Интервал глубин, м	Ионный состав, г/л										г/м <sup>3</sup> (100 г/л)			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
									$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{rCl}^-$	$\text{rSO}_4^{2-}$	$\text{rCl}^-$
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
1	1. Боровицкая	РР <sub>2</sub>	265—295	247	0,32	0,04	156,0	34,4	4,46	52,6	0,52	0,02					
			2905		0,0	0,02	99,48	39,3	5,4	52,5							
2	2. Алаульская	РР <sub>2</sub>	292—299	286	0,01	0,1	173,8	46,8	5,36	50,7	0,51	0,04					
			2909		0,0	0,04	96,30	40,2	8,7	51,1							
3	4. Курдюковская	РР <sub>2</sub>	172—182	209	0,02	0,02	135,5	35,5	2,92	36,7	0,47	0,29					
			1702		0,0	0,1	99,3	45,6	5,4	47,0							
4	22. Кушановская	РР <sub>2</sub>	173—178	203	0,02	0,06	165,0	46,6	3,46	45,9	0,45	0,10					
			1728		0,0	0,1	160,9	59,6	6,2	49,2							
5	62. Сарайинская	РР <sub>2</sub>	264—268	261	0,02	0,2	157,0	33,7	4,15	55,5	0,55	0,10					
			2508		0,0	0,1	163,9	37,6	7,6	54,6							
	147. Мухомовская	S	260—273	246	0,4	0,06	154,0	25,3	4,29	62,5	0,63	0,29					
			2734		0,5	0,2	159,8	29,1	8,1	72,8							
	4. Сергеевская	П <sub>1</sub>	251—264	272	0,03	0,15	163,8	35,9	13,2	60,7	0,54	0,07					
			244		0,0	0,05	160,4	30,8	19,1	50,1							
8	1. Туринская	П <sub>1</sub>	200—204	246	0,02	0,05	150,6	55,8	4,30	53,6	0,52	0,16					
			204		0,02	0,06	160,62	39,6	8,0	52,1							
9	16. Боровицкая	П <sub>2</sub>	250—262	296	0,7	0,44	124,3	45,7	1,66	28,2	0,32	0,32					
			262		0,3	0,2	134,4	62,2	4,4	53,4							
10	2. Ядровская	П <sub>2</sub>	201—206	251	0,03	0,1	152,0	23,8	3,84	60,8	0,55	0,16					
			2016		0,0	0,1	169,9	39,2	7,4	53,4							
11	34. Боровицкая	П <sub>2</sub>	176—178	290	0,04	0,05	183	45,3	4,97	55,1	0,47	0,02					
			1764		0,0	0,02	169,98	44,2	8,0	47,2							

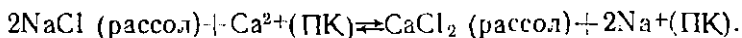
п.п.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
12	6. Ойротский	2 <sub>1</sub>	1722- 1726	129	6,14	0,31	255,8	46,7	4,92	71,9	0,24	0,17	1,38
13	3. Байкальский	В <sub>1</sub>	1786- 1791	297	6,34	0,31	90,86	39,2	5,0	53,5			
14	85. Байкальский	В <sub>2</sub>	1924- 1928	292	6,61	0,36	184	39,2	4,89	51,8	0,44	0,16	87
15	114. Забайкальский	В <sub>3</sub>	1907- 1911	265	6,6	0,3	185	39,3	4,71	69,9	0,56	0,05	1,02
16	176. Тува-Алтайский	В <sub>4</sub>	1616- 1625	277	6,62	0,3	173	35,3	4,92	58,4	0,59	0,17	1,33
17	27. Амурский	С <sub>1</sub>	1818- 1842	390	6,38	0,39	195,3	29,9	5,89	65,6	0,66	0,29	1,67
18	6. Амурский	С <sub>1</sub>	1782- 1783	271	6,3	0,3	99,7	39,2	6,8	86,0			
19	16. Бурятский	С <sub>2</sub>	1691- 1697	292	6,24	0,35	135,5	16,5	4,6	64,4	0,69	0,06	1,13
20	41. Якутский	С <sub>2</sub>	1544- 1869	297	6,23	0,36	139,9	19,9	4,99	65,3	0,65	0,29	1,63
21	81. Амурский	Р <sub>1</sub>	1919- 1921	216	6,36	0,2	96,7	23,7	12,2	43,5	0,36	0,03	1,02
22	156. Байкальский	Р <sub>1</sub>	1200- 1206	266	6,55	0,37	136,9	19,8	5,0	68,6	0,69	0,29	1,46

Хлоркальциевые рассолы образуют выдержанную в пространстве гидрогеохимическую зону мощностью до 2—3 км и более, приуроченную к каменноугольным, девонским и позднепротерозойским (вендским, рифейским) отложениям, находящимся в обстановке квазизастойного гидрогеодинамического режима (табл. 29). Им свойственны высокая метаморфизация ( $r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}}$  0,1—0,7,  $\text{CaCl}_2$  до 50—80%, или 50—55 г/л), низкая сульфатность ( $r_{\text{SO}_4} \cdot 100/r_{\text{Cl}}$  0,02—0,7), обогащенность бромом (до 2,2 г/л,  $\text{Cl}/\text{Br}$  70—160), калием (до 2,4 г/л) и редкими элементами (литием, рубидием, цезием и др.), кислая реакция среды (рН 5—7), отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала (Еh до —300 мВ), азотно-метановый и метановый газовый состав с повышенным содержанием гелия.

Проблема формирования подобных рассолов, как известно, до сих пор не имеет однозначного решения. Для объяснения происхождения их был выдвинут ряд гипотез — эндогенная (ювенильная), инфильтрационная (метеогенная) и седиментогенная (талассогенная), обстоятельный анализ которых дан в специальной литературе [Посохов, 1977; Зайцев, 1986; и др.], в связи с чем нет необходимости подробно останавливаться на этом вопросе.

В основе эндогенной гипотезы лежит предположение о поступлении рассолов из мантии в осадочную толщу. Сторонники этого направления с процессами подкоровой разгрузки газожидких флюидов связывают формирование не только рассолов, но и залежей солей в седиментационных бассейнах. В настоящее время доказано, что ювенильный фактор не имеет регионального значения в образовании рассольных вод, не говоря уже о солях. На это, в частности, указывают результаты исследований изотопного состава гелия подземных вод, нефтей и газов, являющегося пока практически единственным критерием эндогенного флюида. Низкая величина отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $n \cdot 10^{-8}$ ), характерная для древних платформ, свидетельствует об исключительно коровой (осадочной) природе гелия и вмещающих его рассолов.

Инфильтрационные гипотезы связывают формирование соленых вод и рассолов с выщелачиванием соленосных пород (или диффузионным переносом солей из них) в современную или предшествующие геологические эпохи и с последующими процессами метаморфизации рассолов в осадочных бассейнах. При этом наиболее часто обращаются к реакции Гедройца:



Возможность протекания этого процесса в недрах исследуемого региона и его гидрогеохимический эффект будут рассмотрены далее.

Седиментационная концепция, которая по своей обоснованности может считаться теорией, связывает образование хлоркальциевых рассолов с геохимической эволюцией вод седиментационных бассейнов минувших геологических эпох (главным образом

палеозойских) в ходе галогенеза и метаморфизацией солеродной рапы под влиянием целого ряда физико-химических и биохимических процессов на стадиях диагенеза и эпигенеза. Сторонники седиментогенно-эпигенетического (литогенетического) происхождения рассольных вод хлоркальциевого типа считают, что минерализация их является в значительной мере унаследованной от хлоридных магниевых вод палеобассейнов, с которыми они генетически связаны. При этом трансформация хлормагниевых рассолов в хлоркальциевые обеспечивается благодаря процессам, протекающим в карбонатных (доломитизация) и терригенных (альбитизация, анальцитизация и пр.) породах. Эти процессы ведут к изменению состава как самих рассолов, так и вмещающих пород, а также сопровождаются некоторым увеличением минерализации рассолов (в связи с разницей атомных масс магния и кальция, участвующих в обменных реакциях).

### **Поглощенный комплекс глубокозалегающих пород. Результаты экспериментальных работ**

Для выяснения роли обменно-адсорбционных процессов в формировании хлоридных натриево-кальциевых рассолов выполнено исследование ПК терригенных пород Предуралья, залегающих в интервале глубин 293—4944 м. Всего изучено около 250 проб аргиллитов, алевролитов и песчаников нижнепермского, каменноугольного, девонского, силурийского и позднепротерозойского возраста, отобранных из керна нефтяных скважин, пробуренных в пределах различных тектонических элементов (Бирская, Верхне-Камская и Юрюзано-Сылвинская впадины, Пермско-Башкирский и Татарский своды, моноклинальный склон платформы). Подготовка проб к анализу и собственно определение состава поглощенных катионов произведены с использованием тех же методических приемов, что и в случае верхнепермских отложений.

Минералогический анализ аргиллитов палеозоя и позднего протерозоя показал, что они, как правило, имеют гидрослюдистый и смешанослойный (монтмориллонит-гидрослюдистый) состав. На глубинах свыше 2—3 км наблюдается существенная хлоритизация и серпентинизация глинистого вещества. Отдельные маломощные прослои аргиллитов каолинового типа встречаются в терригенных толщах девона и нижнего карбона (Бирская впадина). Песчаники по составу кварцевые и полевошпатово-кварцевые с кварцевым и глинистым (гидрослюдистым, иногда каолинитовым) цементом. Содержание пелитовой фракции в них, играющей, как указывалось, 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 метаморфизации рассолов (концентрации в них хлористого кальция), целесообразно рассмотреть полученные аналитические данные для отдельных стратиграфических комплексов.

Состав поглощенного комплекса палеозойских  
и верхнепротерозойских пород

№ пробы	Нефтегазодобывающая площадь, глубина отбора пробы, м	Порода, Возраст	Поглощенные катионы, мг/100г, мг-экв/100г, % экв				Емкость обмена, мг-экв/100 г	гСа гNa+гК
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Муслюмовская, 310	аргиллит, P <sub>1</sub>	340,9 17,01 96,8	— — —	4,14 0,18 1,0	14,82 0,38 2,2	17,57	30,4
2	Яныбаевская, 700	аргиллит, P <sub>1</sub>	209,2 10,44 93,2	— — —	11,96 0,52 4,6	9,36 0,24 2,1	11,12	13,7
3	Белокатайская, 1270	песчаник, P <sub>1</sub>	175,4 8,75 90,7	— — —	14,26 0,62 6,4	10,92 0,28 2,9	9,65	9,7
4	Новокахинская, 878,5	аргиллит, C <sub>2</sub>	382,0 19,1 80,9	6,0 0,5 2,1	48,3 2,1 8,9	74,1 1,9 8,1	23,6	4,8
5	Новокахинская, 890	аргиллит, C <sub>2</sub>	363,0 18,15 91,2	3,0 0,25 1,3	18,4 0,8 4,0	27,3 0,7 3,5	19,9	12,1
6	Новокахинская, 1039	аргиллит, C <sub>2</sub>	357,0 17,85 87,8	12,1 1,0 4,9	18,4 0,8 3,9	27,3 0,7 3,4	20,35	11,9
7	Новокахинская, 1045	аргиллит, C <sub>2</sub>	195,0 9,75 78,3	12,1 1,0 8,0	18,4 0,8 6,4	35,1 0,9 7,2	12,45	5,7
8	Новокахинская, 1095	аргиллит, C <sub>2</sub>	333,0 16,65 82,6	18,1 1,5 7,4	29,9 1,3 6,5	50,7 1,3 6,5	20,15	6,4
9	Кызылбаевская, 1330	аргиллит, C <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	246,3 12,29 92,3	— — —	13,11 0,57 4,3	17,55 0,45 3,4	13,31	12,0
11	Апуговская, 1925	аргиллит, C <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	35,0 1,75 75,1	— — —	7,4 0,32 13,7	10,33 0,26 11,12	2,33	3,0
13	Муслюмовская, 1450	песчаник, C <sub>2</sub>	55,0 2,75 77,5	3,0 0,25 7,9	7,4 0,32 9,0	9,0 0,25 6,5	3,55	5,0



1	2	3	4	5	6	7	8	9
14	Калегинская, 1371	аргиллит, C <sub>1</sub>	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 <sub>1</sub>	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 <sub>1</sub>	90,18 4,5 65,3	— — —	32,2 1,4 20,3	38,61 0,99 14,4	6,89	1,9
17	Кузылбасовская, 2020	аргиллит, C <sub>1</sub>	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 <sub>1</sub>	116,2 5,8 94,3	— — —	6,44 0,28 4,6	2,73 0,07 1,14	6,15	16,6
19	Арлапская, 1280,5	алевролит, C <sub>1</sub>	49,9 2,49 46,7	— — —	43,93 1,91 25,8	33,73 0,93 17,5	5,33	0,9
20	Куващская, 1360	алевролит, C <sub>1</sub>	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 <sub>1</sub>	5,41 0,27 81,8	— — —	0,92 0,04 12,1	0,78 0,02 6,1	0,33	4,5
22	Николоберезов- ская, 1350	песчаник, C <sub>1</sub>	25,85 1,29 49,6	— — —	5,61 0,28 10,8	40,17 1,03 39,6	2,60	1,5
23	Новокахинская, 1490	песчаник, C <sub>1</sub>	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 <sub>1</sub>	10,0 0,5 55,6	— — —	6,9 0,3 33,3	3,9 0,1 11,1	0,9	1,3
25	Кызылбаев- ская, 2110	аргиллит, D <sub>3</sub>	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	Кызылбаев- ская, 2150	песчаник, D <sub>3</sub>	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	Новокахинская, 1853,5	аргиллит, D <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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	Новокахинская, 1832	песчаник, D <sub>2</sub>	— — —	— — —	6,9 0,3 75,0	3,9 0,1 25,0	0,4	0,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9
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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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
37	Кушкульская, 1955	песчаник, PR <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	5,61 0,28 14,6	— — —	33,81 1,47 77,0	6,24 0,16 8,4	1,91	0,17

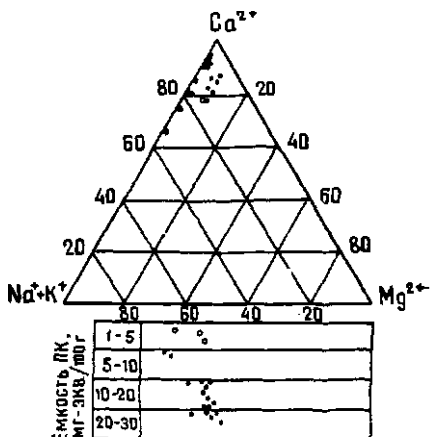
Из исследуемых толщ наиболее близко к поверхности залегают нижнепермские (ассельско-кунгурские) карбонатно-терригенные отложения Юрюзано-Сылвинской депрессии Предуральяского прогиба, заключающие на глубине 550—1100 м хлоридные

натриевые слабометаморфизованные рассолы с минерализацией 30—116 г/л. Емкость обмена пород на глубине 293—1609 м составляет для аргиллитов 11,2—17,5 мг-экв/100 г, песчаников — 3,8—14,9 (табл. 0, № 1—3). Обменные катионы представлены в основном кальцием (85,9—16,8%). Адсорбированный магний отсутствует, исключая одну пробу песчаника, в которой его концентрация составляет 46,7%. Коэффициент  $rCa/rNa + rK$  изменяется от 6,1 до 30,4.

Среднекаменноугольные отложения (каширский и верейский горизонты) опробованы на глубинах от 850—1050 м в Бирской впадине и до 1300—1925 — в Юрюзано-Сыльвинской. Они содержат рассолы с минерализацией 200—240 г/л, в первом случае хлоридного натриевого (кальция до 15—17%), а во втором — кальциево-натриевого (кальция до 30%, иногда более) состава.

Емкость ПК аргиллитов изменяется от 5,8 до 23,6 мг-экв/100 г (см. табл. 30, № 4—11). Среди поглощенных катионов во всех пробах преобладает кальций (69—96%), а натрий, калий и магний обычно находятся примерно в равных количествах (рис. 21). Величина отношения  $rCa/rNa + rK$  достигает 15—25 и лишь в отдельных случаях снижается до 4,4—2,2. ПК песчаников (№ 12, 13) натриево-кальциевый и кальциевый, емкость его (2,33—3,55 мг-экв/100 г), а также коэффициент  $rCa/rNa + rK$  (3—5) низкие.

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 хлоридные натриевые рассолы (кальция до 10—15%) с минерализацией 250—270 г/л. Емкость поглощения аргиллитов и алевролитов, как правило, составляет 5—15 мг-экв/100 г (№ 14—20) при крайних значениях 0,8 и 24,1 мг-экв/100 г. Для песчаников она обычно не превышает 5—6 мг-экв/100 г (№ 21—24). В отличие от среднекаменноугольных отложений, ПК пород нижнего карбона более разнообразен (рис. 22). 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 (от 0,3 до 51,4).



Р и с. 21. Состав поглощенного комплекса среднекаменноугольных пород (залитые значки — аргиллиты, незалитые — песчаники)

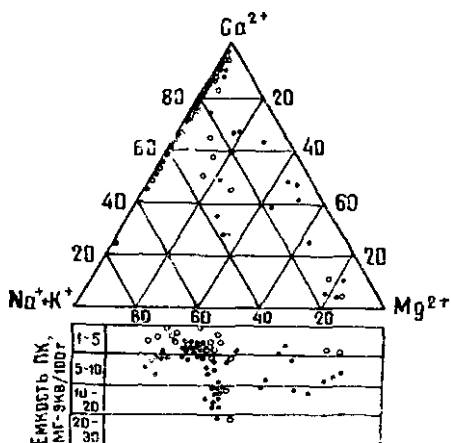


Рис 22. Состав поглощенного комплекса нижнекаменноугольных пород

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 Предуральяского прогиба (Кызылбаевская, Муслумовская площади). Емкость обмена аргиллитов здесь достигает 15,4—19,4 мг-экв/100 г.

Еще более низкую емкость ПК имеют терригенные породы девона и силу-

ра, залегающие на глубине 1,8—2,7 км и содержащие высокометаморфизованные рассолы (кальция до 30—40%) с минерализацией 250—280 г/л. Для аргиллитов она составляет 3,2—15,4, обычно 7—9 мг-экв/100 г (№ 25—28, 30, 31), песчаников — 0,4—5,26 мг-экв/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. 23). Отношение  $r_{Ca}/r_{Na+gK}$  меняется от 0 до 23,9. Минимальные значения его свойственны песчаникам (0—0,5).

ПК верхнепротерозойских (рифейско-вендских) пород, залегающих в нижней части осадочного чехла Восточно-Европейской платформы (на глубине свыше 1,6—2,6 км), имеет ряд характерных особенностей (рис. 24; см. табл. 30, № 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  $r_{Ca}/r_{Na+gK}$  сильно колеблются — соответственно в пределах 8,7—73,6% и 0,1—4,8. Емкость обмена породы от 2,9 до 16,3, обычно 5—8 мг-экв/100 г.

В ПК большинства проб верхнепротерозойских песчаников преобладают кальций (до 95%) и натрий (до 80%). Содержание калия 2—8%, а магния в некоторых пробах достигает 70—87% (обычно он отсутствует). В связи с этим величина коэффициента  $r_{Ca}/r_{Na+gK}$  испытывает сильные колебания (от 0,1 до 39,5) при емкости обмена от 1 до 5—7 мг-экв/100 г.

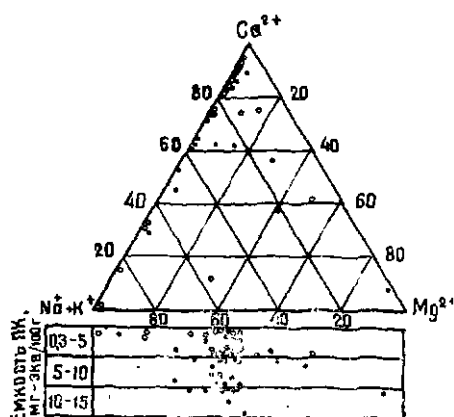


Рис. 23. Состав поглощенного комплекса девонских и силурийских пород

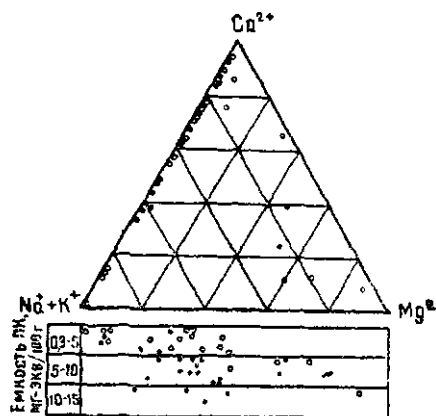
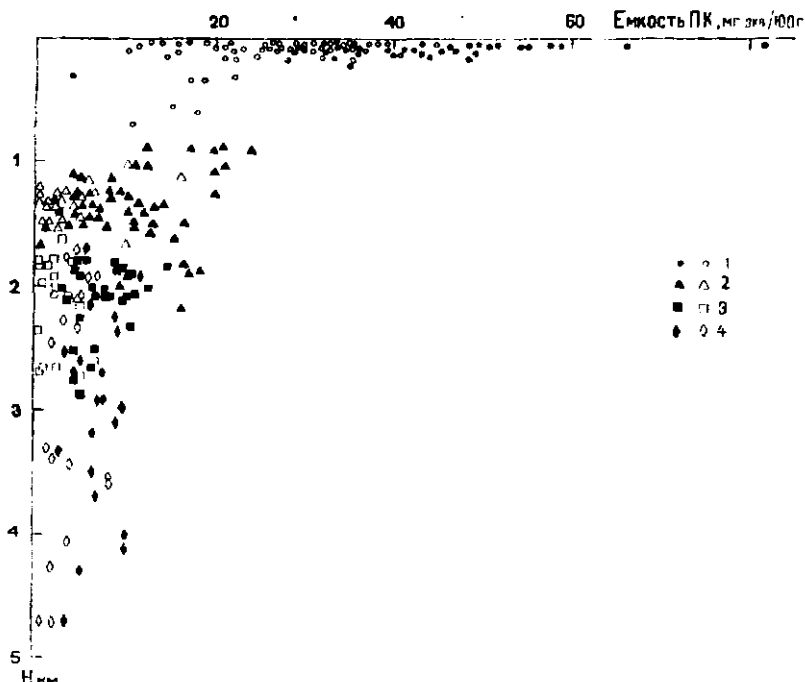


Рис. 24. Состав поглощенного комплекса верхнепротерозойских пород

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют в целом о низких адсорбционных свойствах терригенных рассолоносных толщ палеозоя и верхнего протерозоя Предуралья. Причем с погружением осадков в зону катагенеза, сопровождающимся их уплотнением и литификацией, емкость поглощения, являющаяся мерилем реакционной способности пород, закономерно уменьшается. Если для неглубокозалегающих верхнепермских отложений она достигает 60—85 мг-экв/100 г, то для нижнепермских обычно не превышает 15—17, среднекаменноугольных — 20—25, нижнекаменноугольных — 10—15, девонских, силурийских и рифейско-вендских — 5—10 мг-экв/100 г (рис. 25).

Емкость обмена аргиллитов много (до 5 раз) выше, чем песчаников. Особенно велики различия в поглотительной способности пород в зоне гипергенеза (до глубины 1—1,5 км), в зоне катагенеза они не столь существенны. Несомненно, низкая емкость ПК глубокозалегающих терригенных пород связана как со структурными и минералогическими особенностями их глинистой фракции, представленной алюмосиликатами группы гидрослюд, каолинита и хлорита, так и с физико-химическими особенностями зоны катагенеза (высокая температура и давление, кислая среда и пр.), под влиянием которых происходит старение коллоидов, 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 нижней части зоны гипергенеза и зоне катагенеза обменно-адсорбционные процессы между рассолами и породами подавляются и кислой средой. Вхождение в ПК катионов раствора пренятствует вон водорода, обладающий наиболее высокой энергией поглощения.



Р и с. 25. Изменение емкости поглощенного комплекса терригенных пород с глубиной

Возраст пород: 1—верхнепермский, 2—каменноугольный, 3—девонский и силурийский, 4—рифейско-вендский  
(залитые значки—глины и аргиллиты, незалитые—песчаники и алевролиты)

Состав поглощенных катионов, как было показано выше, в определенной 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 благодаря их весьма низкой поровой водопроницаемости. ПК песчаников имеет более пестрый состав, что объясняется как палеогидрогеохимическими условиями осадконакопления, так и последующими процессами катионного обмена с рассолами различного состава. ПК аргиллитов протерозоя, как указывалось, часто обогащен калием.

Несомненно, соотношения между обменными ионами ПК терригенных пород различных стратиграфических подразделений зон гипергенеза и катагенеза в других платформенных седиментационных бассейнах могут быть иными и определяться в целом историей их геологического развития, включающей как условия осадко-

накопления, так и последующие эпигенетические изменения под влиянием современной и древней инфильтрации, гравитационно-рассольных, элизионных и прочих процессов.

Необходимо также иметь в виду, что до опыта пробы терригенных пород сильно истирались, поэтому полученные значения их емкостных свойств, по существу, являются не вполне истинными, а лишь потенциально возможными. В первую очередь, это касается аргиллитов палеозоя, аргиллитов, глинистых сланцев и песчаников позднего протерозоя со свойственным им трещинным типом водопроницаемости. В условиях ненарушенных структурных связей, учитывая, что миграция рассолов через сильнолитифицированные породы происходит главным образом по трещинам, емкость поглощения их значительно меньше той, которая была получена экспериментальным путем.

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 четкой зависимости степени их метаморфизации от концентрации поглощенного кальция и общей емкости обмена. Среди равновесных с исследуемыми породами рассолов нет аналогов магнезиевому и кальциевому типам ПК. Эти и ряд других обстоятельств говорят явно не в пользу обменно-адсорбционной конденсации происхождения рассолов хлоркальциевого типа.

Даже сторонники ее указывают на недостаточную ясность механизма катионного обмена в глубокозалегающих осадочных комплексах. Вместе с тем очевидно, что с глубиной влияние катионно-обменных явлений на состав подземных вод (даже если допустить, что они реализуются до конца) неизбежно должно снижаться. Надо иметь в виду не только более чем десятикратное падение с глубиной обменно-адсорбционной активности пород, но и одновременное увеличение (в 10—20 раз) минерализации подземных вод. В подобных условиях из ПК пород в рассолы может перейти катионов не более 200—500 мг-экв/л, что несравнимо меньше их концентрации в гидратированном состоянии (3000—5000 мг-экв/л).

Как показали расчеты 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 не превысит 2—5%. В этом отношении показателен следующий пример. Допустим, в породу с пустотностью 20%, содержащую 5 мг-экв/100 г обменного кальция, поступает хлоридный натриевый рассол с минерализацией 250 г/л. При полной замене кальция ПК на натрий раствора в нем появится кальций в количестве около 5%, что вызовет уменьшение коэффициента  $\gamma_{Na/Cl}$  от 1.0 до 0.96. Как видно, метаморфизирующий эффект обменной реакции при заданных условиях (типичных для Волго-Уральского и целого ряда других осадочных бассейнов) невелик.

Поскольку запасы обменного кальция в результате катионного обмена будут исчерпаны, а источники образования новых коллоидов в глубокозалегающих горизонтах практически отсутствуют, при повторных внедрениях в эти породы инфильтрационных рассолов (что само по себе с позиции современной гидрогеодинамики маловероятно) их метаморфизация (содержание хлористого кальция) будет снижаться.

Подобные расчеты, выполненные Л. Н. Капченко [1972], показали, что в статических условиях высококонцентрированные рассолы (500—600 г/л) ионообменным путем нельзя метаморфизовать более чем на несколько процентов и получить  $r_{Na/Cl}$  менее 0,9. При десятикратной же смене в пласте рассолов поглощенного кальция может хватить для снижения отношения  $r_{Na/Cl}$  от 1,0 до 0,99.

Эти данные делают понятным нередко повышенное (на 2—5%) содержание кальция в рассолах слабопроницаемых глинистых толщ палеозоя Предуралья (девон, средний карбон) по сравнению с рассолами более проницаемых окружающих отложений.

Расчетные данные хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментальных работ по метаморфизации рассолов различного состава в терригенных породах. Суть их заключалась в изготовлении многообразных вытяжек из измельченных и предварительно отмытых от легкорастворимых солей проб палеозойских аргиллитов с соотношением массы породы к массе рассола 1:2. Время взаимодействия твердой и жидкой фаз — 30 мин. Исследовались 3 пробы аргиллитов среднего, нижнего карбона и среднего девона, емкость ПК которых составляла 4—12 мг-экв/100 г. Среди обменных ионов преобладал кальций ( $r_{Ca}/r_{Na} + r_{K}$  4—10). В качестве жидкой фазы использовались 3 типа рассолов:

$$1-M 100 \frac{Cl 100}{Mg 59 Na 41}, \quad 2-M200 \frac{Cl 100}{Na 100}, \quad 3-M240 \frac{Cl 100}{Na 81 Ca 15 Mg 4}.$$

Всего проведено 7 опытов по взаимодействию между различными породами и рассолами, 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 твердой.

Основной вывод, полученный в результате экспериментов, заключается в том, что существенного накопления кальция в растворе не происходит (рис. 26). В бескальциевых натриевом и натриево-магниевом рассолах концентрация кальция в заключительных вытяжках составила всего 0,3—1,8 г/л (0,4—6,4%). В опыте же с более минерализованным рассолом 3 содержание кальция вообще не увеличивалось. Заметных изменений не претерпел и ПК участвовавших в реакциях пород.



Продолжая эту тему, следует напомнить, что в Волго-Уральском и других седиментационных бассейнах с галогенными формациями содержание кальция в крепких рассолах достигает 30—50% (20—70 г/л) и более. Для образования столь метаморфизованных рассолов за счет катионного обмена помимо всего прочего необходимо, чтобы емкость ПК терригенного коллектора, насыщенного обменным кальцием, составляла 50—70 мг-экв/100 г. Подобные условия не свойственны зоне катагенеза платформ.

В природных условиях более реальным представляется образование ионообменным путем соленых и слабосоленых вод хлоркальциевого типа. Это в известной мере подтверждается результатами экспериментов, в которых использовалась минеральная вода Джава (Грузия) из порфировитовой свиты байоса и кальциевый катионит СБС (табл. 31). Выполнено 32 опыта с весовым соотношением раствор-катионит 50:1. Продолжительность каждого из них, т. е. время нахождения в контакте раствора с катионитом, составляла 7 суток. Эксперимент прекращался, когда в воде практически достигалась предельная концентрация хлористого кальция, отвечающая равновесному состоянию раствора со свежим катионитом.

Как видно из рис. 27, в ходе многократного взаимодействия хлоридной натриевой сильносоленой воды с Са-катионитом содержание в ней NaCl уменьшилось с 18 г/л (86%) до 4,3 г/л (31,2%), а CaCl<sub>2</sub> возросло от 0 до 8,5 г/л (64,5%), т. е. сформировалась вода хорошо выраженного хлоркальциевого типа (гNa:гCl 0,32). Однако, наряду с поглощением натрия, из воды частично или полностью

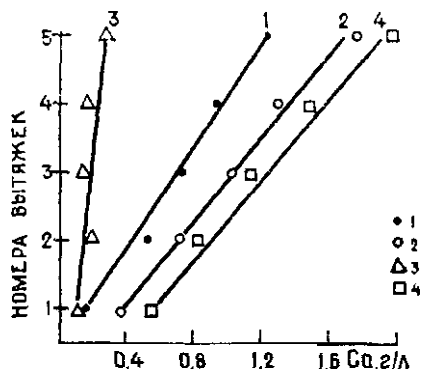


Рис. 26. Увеличение концентрации кальция в рассолах в ходе опытов

1—4—опыты: 1—Cl<sup>Na</sup> рассол-аргиллит C<sub>2</sub>, 2—Cl<sup>Mg</sup> рассол-аргиллит C<sub>2</sub>, 3—Cl<sup>Na</sup> рассол аргиллит C<sub>1</sub>, 4—Cl<sup>Na</sup> рассол-аргиллит D<sub>2</sub>

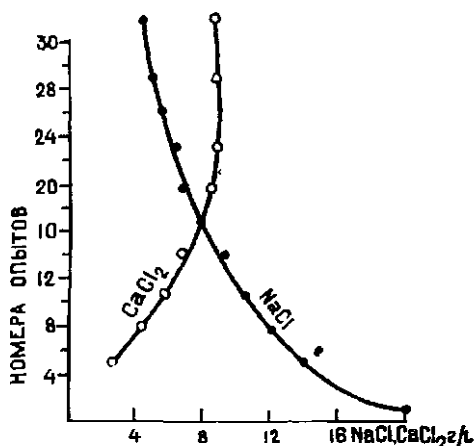


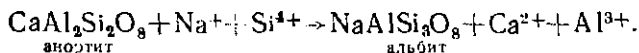
Рис. 27. Поведение NaCl и CaCl<sub>2</sub> в ходе эксперимента

**Метаморфизация хлоридной натриевой воды  
при взаимодействии с кальциевым катионитом**

№ опыта	Катионит вода г/мл	Сумма ионов, г/л	Содержание, г/л, г-экв/л, % экв										
			главных ионов						главных солей				
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	NaCl	CaCl <sub>2</sub>			
Исходная вода													
1	<u>8,0</u> 400	21,44	1,34 0,022 6,2	1,20 0,025 7,0	11,0 0,310 86,8	0,18 0,009 2,5	0,3 0,025 7,0	7,42 0,323 90,5	18,0 0,31 86,8	— — —			
			5	<u>4,3</u> 215	20,96	1,16 0,019 5,4	1,06 0,022 6,3	11,0 0,310 88,3	0,52 0,026 7,4	0,28 0,023 6,6	6,94 0,302 86,0	17,6 0,302 86,0	— — —
						8	<u>3,5</u> 176	19,09	0,31 0,005 1,5	0,86 0,018 5,5	10,8 0,304 93,0	1,40 0,070 21,4	0,21 0,017 5,2
11	<u>3,0</u> 150	18,5							0,24 0,004 1,2	0,77 0,016 5,0	10,6 0,30 93,8	1,90 0,095 29,7	0,18 0,015 4,7
			14	<u>2,7</u> 135	18,15				0,12 0,002 0,7	0,67 0,014 4,4	10,6 0,30 94,9	2,41 0,120 38,0	0,17 0,014 4,4
						17	<u>2,4</u> 120	17,34	0,12 0,002 0,6	0,58 0,012 4,0	10,2 0,288 95,4	2,69 0,134 44,4	0,12 0,010 3,3
20	<u>2,0</u> 100	16,56							0,12 0,002 0,7	0,38 0,008 2,7	9,92 0,280 96,6	3,01 0,150 51,7	0,10 0,008 2,8
			23	<u>1,5</u> 75	15,96				0,12 0,002 0,7	0,38 0,008 2,9	9,57 0,270 96,4	3,17 0,158 56,4	0,10 0,008 2,9
						26	<u>1,2</u> 60	15,50	— — —	0,38 0,008 2,9	9,40 0,265 97,1	3,20 0,160 58,6	0,07 0,006 2,2
29	<u>1,0</u> 50	14,64							— — —	0,29 0,006 2,3	8,94 0,252 97,7	3,20 0,160 62,0	0,05 0,004 1,6
			32	<u>0,8</u> 40	13,88				— — —	0,24 0,005 2,0	8,51 0,240 98,0	3,20 0,160 65,3	0,04 0,003 1,2
						32	<u>0,8</u> 40	13,44	— — —	0,34 0,007 3,0	8,16 0,230 97,0	3,20 0,160 67,5	0,04 0,003 1,3

удаляются и другие ионы (хлор, сульфат, гидрокарбонат), вследствие чего минерализация воды снизилась с 21,4 до 13,4 г/л.

Подводя итог, надо констатировать, что процессы катионного обмена в формировании крепких хлоркальциевых рассолов играют незначительную роль, тем более если учесть, что терригенные породы в разрезе многих артезианских структур играют подчиненную роль. Так, в палеозое Восточно-Европейской артезианской области, терригенные глинистые осадки развиты ограничено, а емкостные свойства карбонатных пород, которыми сложено до 90% разреза, ничтожно малы. В подобных условиях, как установлено экспериментальным путем [Власова, Валяшко, 1968], термодинамическим и кинетическим анализом [Крайнов и др., 1986], а также минералогическими исследованиями и балансовыми расчетами в системе рассол—порода [Попов, 1988; Порошин, 1981; и др.], генезис хлоридных натриево-кальциевых рассолов следует связывать не с обменно-адсорбционными явлениями в терригенных породах, а с процессами метасоматической доломитизации карбонатных осадков. В терригенных же (алюмосиликатных) отложениях наиболее реальным процессом, ведущим к замещению кальция твердой фазы натрием и калием раствора, является альбитизация плагиоклазов:



## ИОННО-СОЛЕВОЙ КОМПЛЕКС И ТЕХНОГЕНЕЗ

Ионно-солевой комплекс осадочных пород, состоящий, как указывалось, из водорастворимых минералов, поровых растворов и адсорбированных ионов, — это подвижная литолого-гидрогеохимическая система, формирующаяся под влиянием седиментогенеза и последующих эпигенетических процессов. Последние помимо природных включают и техногенные взаимодействия. Роль техногенных явлений особенно велика для самой верхней части зоны гипергенеза, где под их влиянием существенно (часто коренным образом) преобразуется геохимический режим как подземных вод, так и вмещающих их пород.

Исследовались четвертичные и неогеновые породы Предуралья в естественных условиях, а также в районах нефтедобывающих предприятий и крупных животноводческих комплексов, испытывающих интенсивное техногенное влияние. При этом, как и ранее, анализировался состав поглощенного комплекса осадков и их ионно-солевой комплекс в целом методом водной вытяжки.

### Водорастворимые соли и поглощенный комплекс кайнозойских осадков

Термический и рентгено-дифракционный анализ глинистых осадков (фракции менее 0,001 мм) показал, что в них преобладают минералы группы смектит-монтмориллонита и иллит-гидрослюд (70—95%), т. е. им характерен смешанослойный гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав (табл. 32). Соотношения этих минералов обычно 0,2:0,6. В четвертичных отложениях содержание их достигает 70—80%, а в неогеновых — 90—95%. Другие минералы имеют подчиненное значение. Так, в четвертичных осадках присутствуют (%): каолинит — до 20—25 (обычно 4—8), хлорит — до 18—20 (обычно 8—10), кальцит — до 12, кварц — до 6—20, окислы железа — до 5—12, пирит — до 3—7. В неогеновых осадках содержание каолинита не превышает 3—5%, хлорита — 2—3%.

## Минеральный состав глинистых пород Предуралья

Место отбора пробы, возраст, глубина отбора	Глинистые минералы, %			
	сметит	гидро- слюда	хлорит	каолинит
3 км С д. Чалмылы, ed-pqIQ, 1,5 м	60—65	25	8—9	3—4
6 км Ю с. Устьикинское, 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
1 км СВ д. Силантьего, dQ, 1,5 м	75	20	нет	6—8
4 км СВ с. Жуково, ed-pqIQ, 1,5 м	55—60	25—30	8—9	4—5
7 км СВ с. Новоболтачево, 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. Новоселка, 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, pqIQ, 1,5 м	50	30	12—14	4—6
5 км Ю. с. Субхангулово, ed-pqIQ, 1,5 м	60	25	10—12	4—6
3 км СВ с. Миякитамак, ed-pqIQ, 1,5 м	60	20	16—58	6—8
0,5 км СВ д. Тюляково, pqIQ, 1,5 м	70	10	12—14	6—8
п. Ясный (5 км С 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 рис. 28. По соотношению между ионами в пределах глубин 0,05—1,6 м выделяется три типа гидрогеохимических профилей. Первый тип характеризует серые лесные почвы (разрезы 1—5), второй — черноземы выщелоченные (разрезы 6—10), а третий — типичные черноземы (разрезы 11—15).

По преобладающим анионам вытяжки всех типов в основном принадлежат к гидрокарбонатному классу. Гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатно-гидрокарбонатные и хлоридно-гидрокарбонатные вытяжки встречаются редко. Катионный состав более разнообразен. Здесь кроме проб с преобладанием кальция отмечают вытяжки кальциево-магниево-натриево-кальциево-натриевой групп, иногда смешанного (трехкомпонентного) состава. Минерализация водных вытяжек изменяется от 0,05 (серые лесные почвы) до 0,42 г/100 г (черноземы типичные).

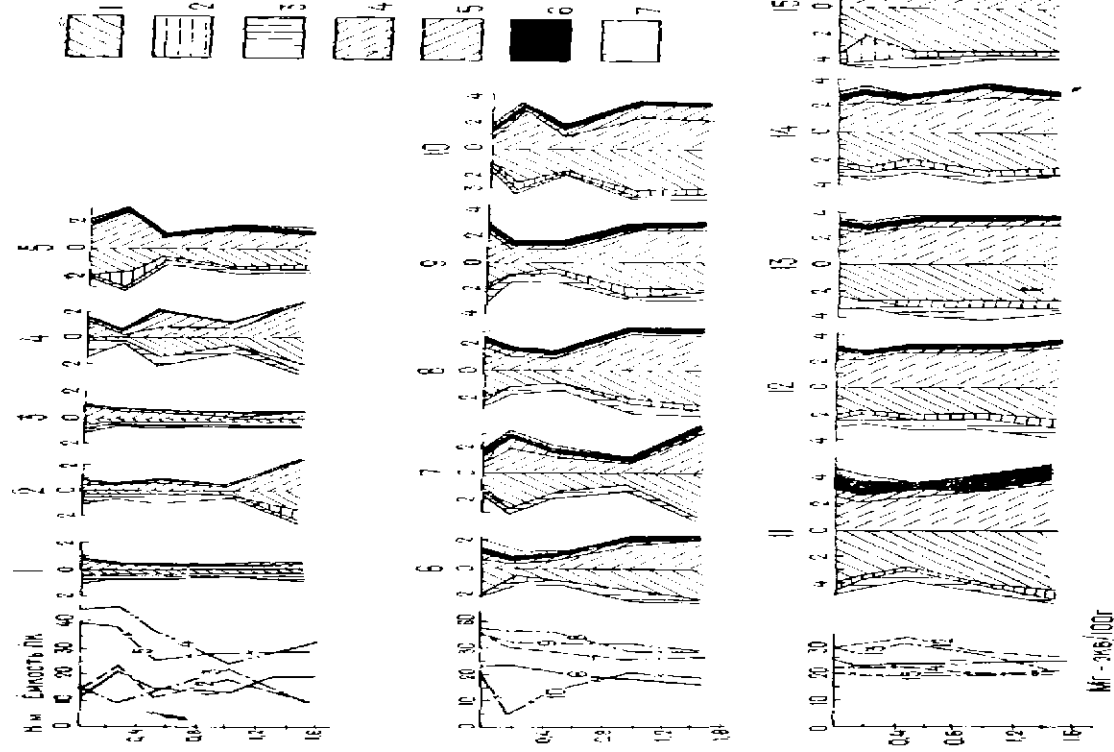


Рис. 28. Изменение областей геологического развития пород и состав породных растворов с глубиной

1-7 — породы: 1 — кальциевый, 2 — магнезиевый, 3 — карбонатный, 4 — гидротермальный, 5 — сульфатный, 6 — хлоридный, 7 — изотопный

В первом типе гумусовый горизонт маломощный (до 10 см), чаще это гумусированные глины и суглинки. Как видно из рис. 28, водные вытяжки слабominерализованы (53—97, реже до 220 мг/100 г), и концентрация легкорастворимых солей, присутствующих в поровом растворе и твердой 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 (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, характерном для развития выщелоченных черноземов, изменение содержания основных ионов с глубиной носит сложный характер (разрезы 6—10). Присутствуют в водных вытяжках ионы (мг/100 г): гидрокарбонатный — 17—189 (среднее содержание 98), сульфатный — 4,9—46,9 (19,4), хлоридный — 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 (черноземы типичные и карбонатные; № 11—15) концентрация водорастворимых солей с глубиной изменяется незначительно. Но минерализация 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 других типов, здесь постоянно присутствует магний 1,8—14,6 (5,2) мг/100 г.

Во всех рассмотренных гидрогеохимических профилях преобладающим является гидрокарбонатный ион (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 образований. Здесь минерализация водных вытяжек почвогрунтов зоны аэрации доходит до 5060 мг/100 г, а содержание кальция — 1436 мг/100 г [Абдрахманов, Попов, 1985]. Отмечается также очень высокое содержание сульфатов (до 3400 мг/100 г). Вытяжки имеют исключительно сульфатный кальциевый характер.

Содержание хлора в вытяжках относительно стабильно. В зоне развития серых лесных почв Среднего Предуралья оно равняется 2,5—10,6 мг/100 г (в среднем 4,3). В выщелоченных черноземах

Южного Предуралья хлор присутствует в количестве около 10 мг/100 г.

В типичных черноземах, как уже отмечалось, содержание хлора несколько выше (до 42,5 мг/100 г).

Почвенные растворы из черноземных почвогрунтов (разрезы 6—15) практически все относятся к гидрогеохимическому типу II (сульфатно-натриево-магний), а маломинерализованные вытяжки (разрезы 1—5) из серых лесных почв — к слабо выраженному типу I. Содержание щелочных элементов в последних достигает 50—70%. При этом калия в среднем в 3 раза больше, чем натрия. Относительная обогащенность вытяжек этого типа калием объясняется аккумуляцией элемента растительными организмами и в дальнейшем, при их отмирании — поступлением в почвогрунтовые растворы.

Таким образом, в естественных условиях при воздействии слабых кислотных и кислых дождей с почвами, суглинками и глинами преобладает вынос солей из зоны аэрации. Основными солями, выщелачиваемыми из почвогрунтов, являются карбонат и сульфат кальция.

При просачивании воды через почвы происходит окисление органики, в результате чего изменяется газовый состав воды: содержание кислорода уменьшается, а диоксида углерода увеличивается. Выделяющийся  $\text{CO}_2$  служит дополнительным источником образования гидрокарбонатного иона.

Состав ПК почв и глинистых пород плейстоцена имеет специфические особенности. Емкость обмена серых лесных почв минимальна; в среднем она составляет 18,3 мг-экв/100 г, при крайних значениях 8,5—30, иногда (в гумусовом горизонте) до 40—45 мг-экв/100 г (рис. 29). В составе обменных катионов доминирующими являются кальций (24—97%) и магний (7,7—75,7%). Доля натрия и калия не превышает 10% (39,5 мг/100 г), обычно она составляет 2—4% (15—20 мг/100 г). Величина отношения  $\text{гCa/гNa} + \text{гK}$  от 4,6 до 38,7 (в среднем 20,5).

Выщелоченные черноземы характеризуются (см. рис. 28, 29) емкостью обмена—13,8—37,5, при средней величине 26,3 мг-экв/100 г. В составе обменных катионов преобладает кальций (75,7—94%). Содержание магния колеблется от 3,2 до 19,5%, редко магний является доминирующим (до 94,3%). Количество одновалентных катионов — от 3,3 до 12,3 (20,8—81,2 мг/100 г).

Черноземы типичные, по сравнению с выщелоченными разностями, обладают более постоянным составом ПК (см. рис. 28). Емкость их обмена составляет 20,0—34,9 (среднее 26,5) мг-экв/100 г, в том числе кальция — 68,3—96,1%, магния — 5,2—30,6%, а натрия и калия—1,2—5,1% (9,5—48,5 мг/100 г). Отношение  $\text{гCa/гNa} + \text{гK}$  составляет 17,1—61,6 (среднее 30,3).

Таким образом, состав ПК континентальных четвертичных осадков характеризуется, как и следовало ожидать, преобладанием щелочноземельных катионов (кальция и магния). Поэтому при фильтрации метеогенных вод через зону аэрации существен-



ной метаморфизации состава раствора за счет обменно-адсорбционных процессов не происходит. Главная роль в поступлении компонентов в инфильтрующиеся воды, несомненно, принадлежит процессам 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 приведенных ниже сравнительных данных.

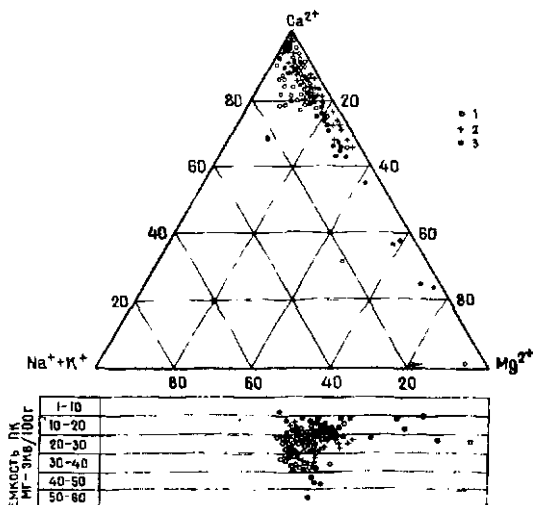


Рис 29. Состав и емкость поглощенного комплекса почвогрунтов:

1—чернозем выщелоченный, 2—чернозем типичный, 3—серые лесные почвы

$$\text{Состав вытяжек} - M_{0,2} - 0,4 \frac{HCO_3^{60-80} SO_4^{10-40} Cl^{5-15}}{Ca^{50-80} Mg^{10-30} Na^{10-30}}.$$

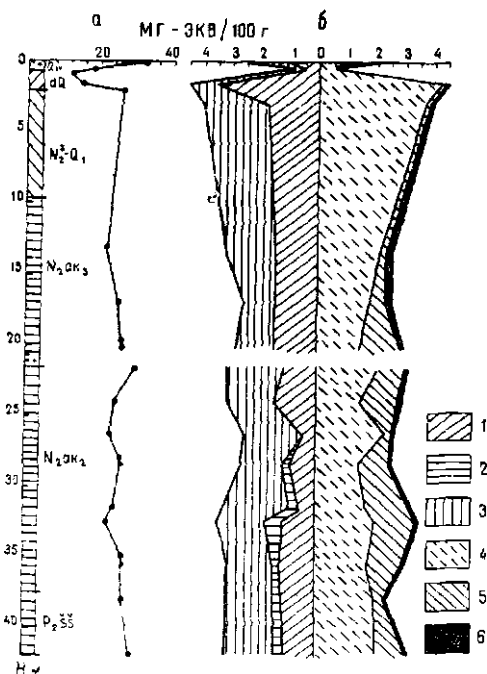
$$\text{Состав подземных вод} - M_{0,4} - 0,6 \frac{HCO_3^{70-90} SO_4^{10-30} Cl^{2-10}}{Ca^{50-80} Mg^{10-40} Na^{5-20}}.$$

Следовательно, для вод четвертичных отложений поступление растворенных солей из зоны аэрации играет основную роль в формировании их состава.

Неогеновые (средне-верхнеакчагыльские) глинистые отложения, изученные в пределах развития их в персуглубленной долине р. Белой, по составу водорастворимых солей и ионообменным свойствам существенно отличаются от четвертичных (рис. 30).

Как видно, 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 емкости обмена (от 32,4 до 11,9 мг-экв/100 г). Затем на границе делювиальных суглинков и континентальных сыртовых глин ( $N_2^g - Q_1$ ) отмечается скачкообразное увеличение содержания солей (до 700 мг/100 г) и емкости ПК (до 26,6 мг-экв/100 г).

Минерализация водных вытяжек общесыртовых и палеоценовых глин составляет 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 палеоценовых — к сульфатно-гидрокарбонатному. Концентрация сульфат-



Р и с. 30. Изменение емкости поглощенного комплекса (а) и состава поровых растворов (б) глинистых осадков кайнозоя с глубиной

Условные обозначения см. на рис. 28

ного иона 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). Концентрация солей и ионообменные свойства подстилающих плиюценовые отложения уфимских глин существенно не разнятся.

Емкость ПК составляет 22,6—26,4 мг-экв/100 г (см. рис. 30). Состав поглощенных катионов в верхней и нижней частях разреза близки. Преобладающим является кальций (79,1—88,1%), содержание магния не превышает 17,2%, а сумма натрия и калия — 4,2%, что в весовом отношении равняется 32,4 мг/100 г ( $\text{гCa/гNa} + \text{гK}$  20,4—27,5).

Кинельские отложения, по данным скважины, расположенной у с. Аншево, также характеризуются преобладанием поглощенного кальция — 58—88% (330—1180 мг/100 г) и подчиненным положением щелочных элементов — 6—18% экв. Абсолютное содержание последних достигает 133—182 мг/100 г. Вследствие

этого не исключено, что катрий поглощенного комплекса может оказать заметное влияние на катионный состав вод песчаных прослоев и линз, заключенных среди кинельских глин. О такой возможности также свидетельствуют результаты водных вытяжек из кинельских отложений. Водные вытяжки из неогеновых глинистых отложений и заключенные в них подземные воды имеют близкий состав:

$$\begin{aligned} \text{вытяжки} &= M \, 0,16 - 0,31 \frac{HCO^+_{348-87} SO^+_{12-49} Cl \, 3-6}{Na \, 50-60 \, Ca \, 27-40 \, Mg \, 9-14}; \\ \text{подземные воды} &= M \, 0,27 - 0,44 \frac{HCO^+_{365-79} Cl \, 11-20 \, SO^+_{5-17}}{Na \, 53-84 \, Ca \, 10-40 \, Mg \, 7-11}. \end{aligned}$$

Как хорошо видно из приведенных данных, химический состав водных вытяжек относится к хорошо выраженному типу I (содовому), что отражается и в составе подземных вод.

### Влияние техногенеза на обменно-адсорбционные свойства глинистых пород

Процесс миграции минерализованных сточных 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 объема растворов, значений pH, Eh и других параметров.

Нами рассматриваются два типа сточных вод, участвующих в обменно-адсорбционных процессах: попутные рассолы нефтедобывающих предприятий и стоки животноводческих комплексов. Состав растворов первого типа:

$$M \, 260 - 290 \frac{Cl \, 98-100}{Na \, 65-85 \, Ca \, 10-30 \, Mg \, 6-8},$$

второго типа:

$$M \, 3-10 \frac{HCO^+_{40-65} Cl \, 25-30 \, SO^+_{10-15}}{NH^+_{30-55} \, Na \, 20-23 \, K \, 20-25 \, Ca \, 10-17 \, Mg \, 5-6}.$$

Изучение состава водорастворимых солей и ионообменных свойств глинистых неоген-четвертичных осадков, на которые оказывают воздействие стоки первого типа, проводилось в прудах-накопителях нефтепромысловых вод, построенных около 30 лет назад на нефтяных месторождениях (Манчаровском и Шкаповском), расположенных в различных геолого-структурных условиях и функционировавших в сроки различной длительности.

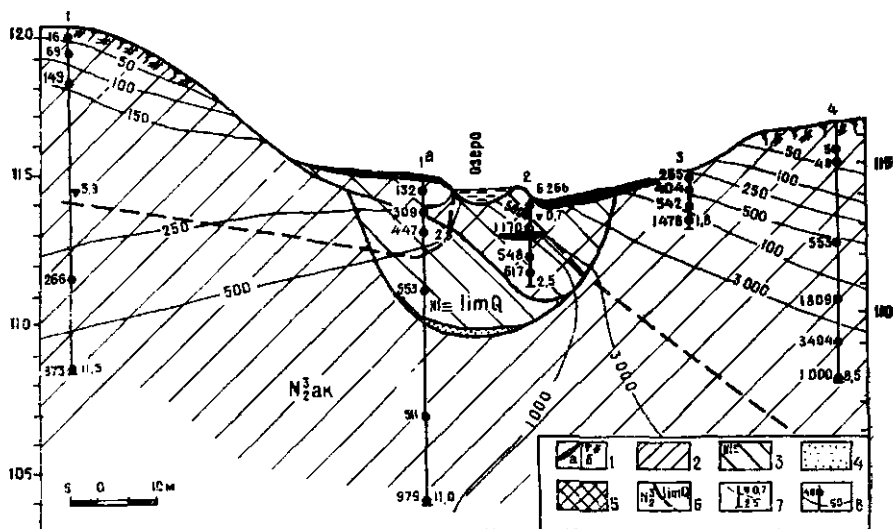


Рис. 31. Гидрогеологический разрез пруда-отстойника нефтепромысловых рассолов в долине р. Манчарки

4—5—породы: 1а—битум, 1б—почва, 2—суглинок, 3—глина заторфованная, 1—песок, 5—насыпной грунт; 6—стратиграфическая граница; 7—скважина; цифры справа—уровень воды, м, и глубина, м; 8—изолинии содержания хлора в пороном расторе, мг-экв/100 г

Манчаровское месторождение находится в пределах Бирской впадины, разделяющей Башкирский и Татарский своды. Зона активного водообмена сложена преимущественно глинистыми породами неогенового возраста. Накопитель попутных рассолов функционировал до 1983 г. (около 24 лет). Размеры его: площадь 150×50 м, глубина до 4 м. В настоящее время он ликвидирован (засыпан грунтом). Геологический разрез (рис. 31) 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).

На месте пруда сохранились небольшие (20×5 м) озерца с соленой водой (13,4 г/л), поверхность их покрыта пленкой нефти.

Скважинами 1, 1а и 2 на глубине 0,7—5,9 м вскрыты грунтовые воды с высокой минерализацией (23,2—85,8 г/л) хлоридного, натриевого и кальциево-натриевого состава (хлоркальцевого типа). Ниже пруда в овраге также отмечаются источники с хлоридной кальциево-натриевой водой (36,9—41,6 г/л).

Породы, слагающие ложе и борта пруда, также сильно засолены нефтепромысловыми стоками. Водорастворимые соли представлены преимущественно хлоридами натрия и кальция (рис. 32),

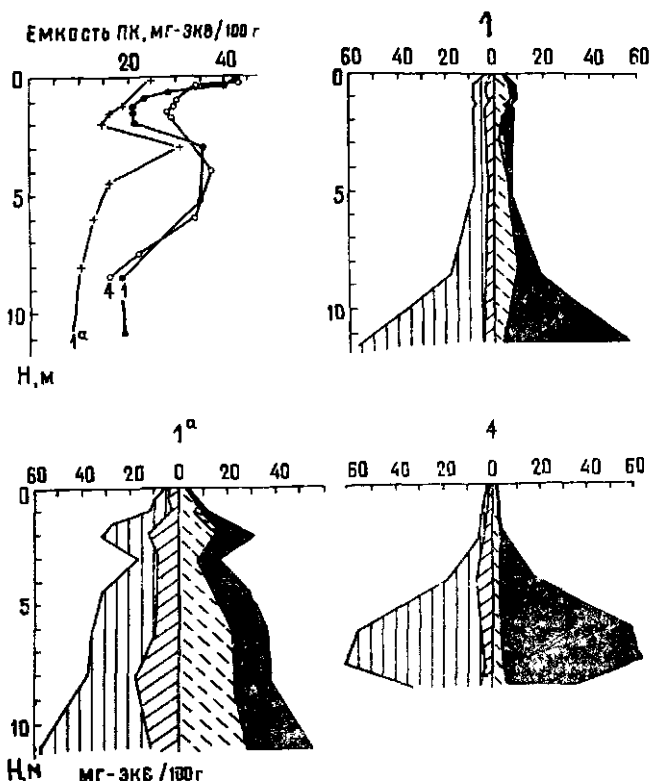


Рис. 32. Изменение с глубиной емкости поглощенного комплекса и состава Горовых растворов гор. пруда-отстойника в долине р. Манчарки

Условные обозначения см. на рис. 28.

являющимися основными компонентами нефтепромысловых рас-  
солов. В водных вытяжках из пород скв. 1 а также присутствует  
гидрокарбонат натрия (до 15 мг-экв/100 г).

Как видно из рис. 31 и 32, на бортах пруда насыщенность  
глинистых пород солями резко возрастает с глубины 4—8 м, а  
в чаше максимум их отмечается у самой поверхности. В послед-  
нем случае засоленность грунтов уменьшается сверху вниз (см.  
рис. 31, скв. 2). Общее содержание солей в водных вытяжках  
колеблется от 154 до 10277 мг/100 г. По преобладающим анио-  
нам они в основном принадлежат к хлоридному классу. Соде-  
ржание хлора колеблется от 5—50 до 5000—6266 мг/100 г. В от-  
дельных вытяжках в довольно большом количестве присутствует  
гидрокарбонат-ион (до 1756 г/100 г). В катионном составе пре-  
обладают 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 од-  
ном случае (скв. 2, глубина 0,1 м) его содержание достигает  
208 мг/100 г.

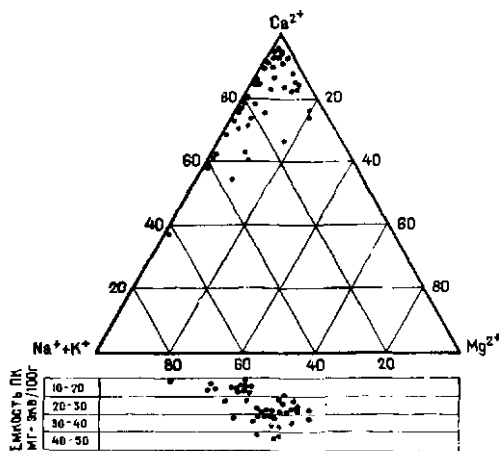


Рис. 33. Состав и емкость поглощенного комплекса пород пруда отстойника

таморфизованных под влиянием пластовых рассолов, свидетельствует об их существенных изменениях (см. рис. 30, 32). Ход изменения емкости ПК до глубины 2—5 м в обоих случаях совпадает: вначале она резко падает (с 43 до 21,1—15,7 мг-экв/100 г), затем повышается (до 35,9—37,8). Начиная с глубины 7—8 м, в условиях техногенного влияния емкость обмена снова снижается до 18,7—9,1 мг-экв/100 г (см. рис. 32), тогда как в ненарушенных условиях она относительно стабильна (см. рис. 30).

Обратимся к качественным изменениям в ПК. Как уже отмечалось, в плиоценовых отложениях, не подверженных процессам техногенеза, содержание одновалентных катионов не превышает 32,4 мг/100 г (4,2%). В результате катионообменных процессов

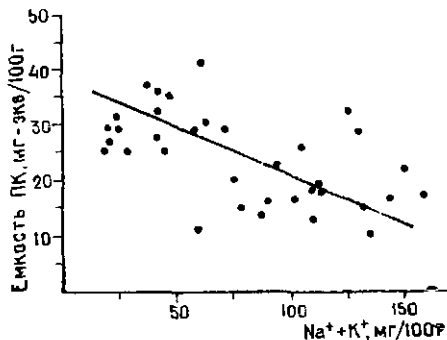


Рис. 34. Зависимость концентрации натрия от емкости поглощенного комплекса пород районов воздействия нефтепромысловых рассолов

Таким образом, по сравнению с природными условиями минерализация поровых растворов районов нефтепромыслового техногенеза многократно увеличилась, преимущественно за счет хлоридов натрия и кальция.

Влияние крепких рассолов на глинистые породы не ограничивается изменением только состава водорастворимых солей. Значительная перестройка коснулась и ПК пород. Сравнение состава поглощенных катионов и емкости обмена глинистых отложений, не подверженных процессам техногенеза и интенсивно ме-

таморфизованных под влиянием пластовых рассолов, свидетельствует об их существенных изменениях (см. рис. 30, 32). Ход изменения емкости ПК до глубины 2—5 м в обоих случаях совпадает: вначале она резко падает (с 43 до 21,1—15,7 мг-экв/100 г), затем повышается (до 35,9—37,8). Начиная с глубины 7—8 м, в условиях техногенного влияния емкость обмена снова снижается до 18,7—9,1 мг-экв/100 г (см. рис. 32), тогда как в ненарушенных условиях она относительно стабильна (см. рис. 30).

Обратимся к качественным изменениям в ПК. Как уже отмечалось, в плиоценовых отложениях, не подверженных процессам техногенеза, 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 емкости ПК (рис. 33). Доля кальция при этом снижается от 97—94 до 56—37% (830—400 до 200—150 мг/100 г). Относительное содержание магния также резко падает — от 35—20 до 15—1%. Наблюдается уменьшение и общей емкости поглощения (рис. 34).

В результате вытеснения натрия, содержащимся в рассолах в высоких концентрациях (88 г/л), кальция и магния из ПК породы величина отношения молярных количеств двух- и одновалентных катионов в ПК снижается от 38,2 до 1,5—0,6. При дальнейшем рассолонении грунтов под влиянием метеогенных вод химический состав подземных вод будет эволюционировать в направлении:  $\text{Cl}_{\text{III}}^{\text{Na}} \rightarrow \text{Cl}_{\text{IIIa}}^{\text{Na}} \rightarrow \text{CCl}_{\text{I}}^{\text{Na}} \rightarrow \text{Cl}_{\text{I}}^{\text{Ca}} \rightarrow \text{Cl}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$ . Реальность подобной метаморфизации подтверждается имеющимися фактами формирования содовых растворов на рассматриваемом участке.

Другой пруд находится на Шкаповском нефтяном месторождении, расположенном в пределах Татарского свода. В рельефе он выражен Бугульминско-Белебеевской возвышенностью, со средними абсолютными отметками 300—400 м, глубоко расчлененной (до 100—150 м) долинами рек. Зона интенсивной циркуляции, где развиты пресные воды, сложена трещиноватыми верхнеказанскими терригенно-карбонатными породами. Карбонатные осадки подвержены карстовым процессам.

Пруд-отстойник был сооружен в 1960—1961 гг. в долине р. Базлык (левый приток р. Демы), заложенной в верхнеказанских карбонатных породах. В основании и левом борту долины развиты делювиальные и перигляциальные глины и суглинки мощ-

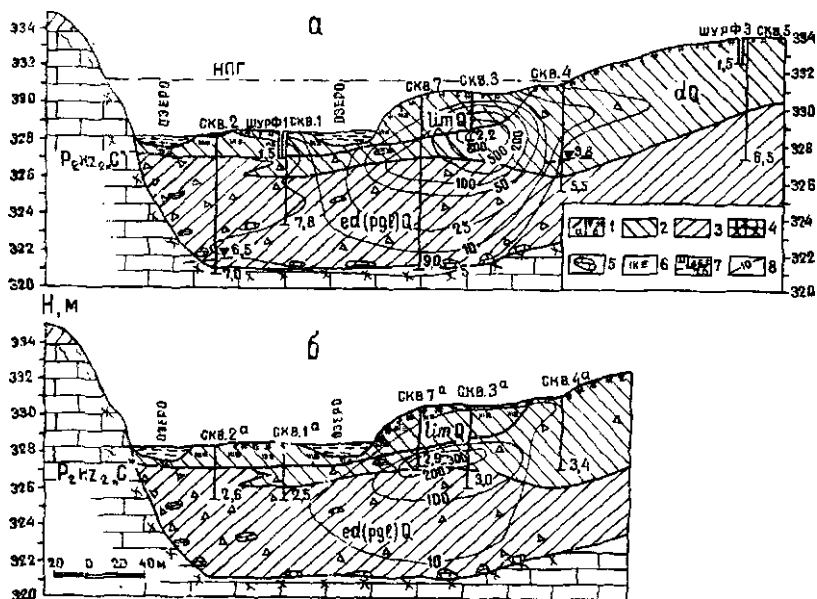


Рис. 35. Гидрогеологический разрез пруда-отстойника в долине р. Базлык

1—6—породы: 1а—битумный слой, 1б—почвенный покров; 2—глина; 3—суглинок; 4—известняк трещиноватый; 5—обломки известняка; 6—заторфованность; 7—уровень воды и глубина скважин; 8—изолинии содержания хлора в водных вытяжках пород, мг/100 г: а—за 1984 год, б—за 1991 год

постью до 10 м (рис. 35). Сброс попутных рассолов осуществлялся в течение 1962—1966 гг. Минерализация их около 270 г/л. При сооружении названной емкости предполагалось, что глинистый экран явится надежной изоляцией, и утечка через глинистые осадки, ввиду их слабых фильтрационных свойств, будет незначительной. Однако уже в первый год эксплуатации пруда (летом 1963 г.) ниже плотины появились грифоны соленых вод и наблюдалось засоление источников, ранее использовавшихся для целей водоснабжения. 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 2—2,5 г/100 г породы (хлора 1,2—1,5 г/100 г). В то же время минерализация 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 [Озолин и др., 1972ф].

Повторное изучение грунтов основания пруда-накопителя через 19 лет после его ликвидации (1984 г.) показало, что под первой надпойменной террасой и дном пруда, ежегодно затапливаемых талыми водами, произошло существенное рассоление глинистых отложений (см. рис. 35). Общее содержание солей снизилось до 70—90 мг/100 г, а хлора — до 3—10 мг/100 г. На участках, где породы не были подвержены интенсивному промыву (вторая надпойменная терраса и нижние части склонов долины: скв. 3 и 7), в них сохранились значительно большие количества хлоридных солей (до 350—1600 мг/100 г, в том числе хлора 100—800 мг/100 г). Повышенной минерализацией (до 1,5 г/л) при гидрокарбонатно-хлоридном кальциево-натриевом составе характеризуются 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. выполнен новый цикл исследований. Опробование проводилось в тех же точках, что и ранее (см. рис. 35).

Как видно, произошло дальнейшее рассоление пород в чаше водохранилища. В основании емкости содержание хлор-иона уже не превышает 3—7 мг/100 г (скв. 1а, 2а), что близко к его фону в естественных условиях. На второй надпойменной террасе также произошло снижение концентрации солей (рис. 36) до 370—620 мг/100 г (хлора до 200—350 мг/100 г).

Промыв осуществился талыми и дождевыми водами. Весной напор воды в водохранилище достигает 3—5 м, что влечет рост вертикального градиента фильтрации под его дном. Затем в результате инфильтрации уровень в водохранилище быстро падает, и к середине лета — к осени здесь остаются только небольшие озера, покрытые с поверхности слоем нефти толщиной до 2—3 см. Вода в озерах пресная (0,31 г/л) гидрокарбонатного натриево-



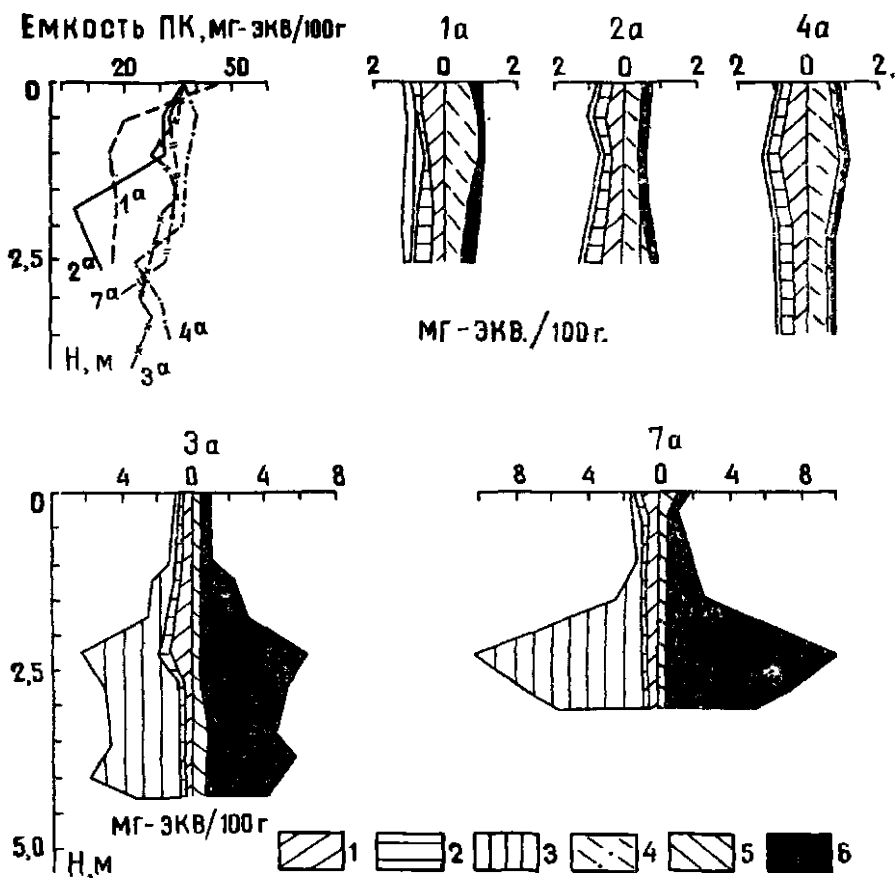


Рис. 36. Изменение с глубиной емкости поглощенного комплекса и состава поровых растворов пород пруда-отстойника в долине р. Базлык

Условные обозначения см. на рис. 28

кальциевого состава, типа I. Содержание хлора в ней не превышает 14 мг/л.

Следует отметить, что относительно кратковременное (2—3 года) воздействие нефтепромысловых рассолов на глинистые отложения, а затем длительный промыв их маломинерализованными атмосферными осадками в течение 28—30 лет значительно изменило не только солевой состав пород, но вызвало изменения в составе поглощенных 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). Емкость ПК глинистых пород в интенсивно промытой части пруда при этом остается низкой — 16,27—19,69 мг-экв/100 г (см. рис. 35, скв. 1а) и 6,68—14,69 мг-экв/100 г (скв. 2а). В террасовой части, где отсутствовали интенсивное засоление и последующий промыв, величина емкости ПК существенно выше (28,0—45,3 мг-экв/100 г), несколько снижаясь только в нижних частях разрезов (до 17,9 мг-экв/100 г) (см. рис. 36).

Оценивая степень воздействия пластовых нефтяных рассолов на верхнюю часть зоны гипергенеза, надо подчеркнуть, что они формируют новые, ранее не свойственные отложениям геохимические типы вод. Минерализация подземных вод во многих случаях достигает 5—10 и даже 30—50 г/л. В солевом составе их преобладают хлориды натрия, кальция и магния [Абдрахманов, Попов, 1990]. При этом процессы самоочищения водоносных горизонтов и восстановление природных условий даже после ликвидации источника загрязнения в благоприятных гидрогеологических условиях (интенсивный промыв) продолжают в течение 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. При наличии в глинистой фракции минералов этой группы в результате сорбции нефтяных компонентов наблюдается образование органо-минеральных комплексов [Тютюнова, 1987]. Одновременно изменяется ионно-солевой комплекс пород. В обменных процессах при этом будут участвовать не только катионы, но и органические молекулы, проникая в межслоиные пространства глинистых минералов. Как отмечает И. Д. Зхус [1966], под влиянием внедрения нефтепродуктов в осадочные породы, в ходе эпингенеза, монтмориллонит может превращаться в гидрослюда.

Как указывалось, в межслоином пространстве монтмориллонита присутствует вода, количество которой определяется природой межслоиного катиона. Когда межслоиные 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 межслоиное пространство натрия количество воды здесь может увеличиваться во много раз, что приводит к набуханию минеральных частиц, разрушению структуры и резкому снижению проницаемости.

Аналогично поведение минералов этой группы и в разного рода органических средах. Изменение базальных межплоскостных расстояний при этом составляет от 0,95 нм (минимального) 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, причем межпакетное расстояние изменяется от 2,0 до 15,0—20,0 нм, и образуется 3—4 слоя воды [Минералогическая энциклопедия, 1985].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в процессе взаимодействия рассолов, насыщенных различными минеральными и органическими соединениями, с глинистыми породами наблюдается не только изменение состава гидратированных и адсорбированных катионов, но и общей емкости 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. При этом, как показывают специальные исследования, восстановление поглощающих свойств глинистых осадков при загрязнении сырой нефтью занимает весьма длительное время.

Использование оросительной мелиорации для выращивания сельскохозяйственных культур также вызывает значительные изменения геологической среды. При этом происходит подъем уровня грунтовых вод, накопление солей в зоне аэрации и в целом изменение водно-солевого режима пород. Орошение пресной водой (в частности, из прудов) не вызывает резких изменений в водно-солевом и поглощенном комплексе пород. Лишь при повышенном внесении удобрений наблюдается в поровом растворе накопление нитратов, превышающих усвояемость их растениями. Наиболее существенные изменения наблюдаются при орошении стоками животноводческих комплексов.

Утилизация стоков крупных животноводческих комплексов в настоящее время является весьма актуальной проблемой. Количество стоков одного только свиного комплекса на 108 тыс. голов достигает 1 млн м<sup>3</sup>/год, что равно объему бытовых сточных вод почти миллионного города. 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 (до 7,7% объема стоков), фосфора (0,65%), калия (0,27%) и других элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности растений. Вместе с тем обогащенные органикой минерализованные стоки животноводческих комплексов при высоких поливных и оросительных нормах и сложных гидрогеолого-мелиоративных условиях вызывают засоление и бактериальное загрязнение почвогрунтов и подземных вод.

Исследованный массив орошения расположен в долине р. Белой, сложенной глинистыми породами четвертичного и неогенового возраста. Почвенный покров мощностью 0,4—0,6 м представлен тяжелосуглинистыми среднегумусными выщелоченными черноземами, характеризовавшимися величиной рН 5,7—6,7. Плотность их до орошения составляла 2,69—2,74, объемная масса—1,0—1,08 г/см<sup>3</sup>, скважность—60—61,5%. Минерализация почвенных растворов на глубине до 5 м изменялась в пределах 0,071—0,096% (319—450 мг/100 г), в солевом составе преобладали гидрокарбонаты кальция.

Емкость ПК почв и подстилающих глинистых грунтов достигла 40—50 мг-экв/100 г. Довольно высокая емкость 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 счет разрушения минералов и образования новых коллоидов. Среди адсорбированных катионов преобладал кальций (до 98%). Высокая величина отношения  $\text{гCa/гNa}$  (42—52) свидетельствует о континентальном облике поглощенных оснований.

Утилизируемые сточные воды имеют минерализацию около 5,6 г/л при сложном химическом составе (гидрокарбонатно-хлоридном натриево-аммонийном), определяемом, в свою очередь, составом жидкого навоза, воды, используемой для гидросмыва и дезинфицирующих средств (гидроокиси натрия, крезол, хлорамин, формалин, гипохлорит кальция). По отношению между ионами они относятся к содовому типу ( $\text{гHCO}_3/\text{гCa} + \text{гMg}$  до 10). Стоки разбавляются в 4—5 раз водой р. Белой и на массив орошения поступают с минерализацией 1,5—1,8 г/л. Объем разбавленных сточных вод достигает 2,6 млн м<sup>3</sup>. Это количество воды утилизируется на трех участках, расположенных недалеко друг от друга с общей площадью 450—500 га (проектная 1000 га). Таким образом, за поливной период на один га в среднем поступает до 6000 м<sup>3</sup> воды.

Интенсивное применение разбавленных сточных вод в течение десяти лет вызвало значительные гидрогеохимические изменения орошаемых земель. С оросительной водой в почву поступает 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 преобладающим является его аммонийная форма [Абдрахманов, 1991].

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 поглощенного кальция на натрий, калий и аммоний. Натрий, переходя

в ПК, диспергирует грунт и резко снижает его водопроницаемость (до 1—2 порядка).

Анализ химического состава почвогрунтов, по данным водных вытяжек, свидетельствует о существенных его изменениях. Полив стоками вызывает увеличение минерализации 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 мг-экв/100 г) на орошаемых, т. е. появляются слабозасоленные почвы (более 0,25%). Количество гидрокарбонат-иона часто превышает 1,4 мг-экв/100 г (1,5—3,3 мг-экв/100 г), что является признаком солонцеватости. Происходит накопление в почвах катионов, появляется сульфат-ион, в отдельных случаях повышается содержание хлора.

Уменьшается ПК от 49,8 на неорошаемых участках (рис. 37, разрезы 10, 11) до 13,3 мг-экв/100 г на орошаемых (разрезы 23—25).

Заметную перестройку претерпевает отношение между двух- и одновалентными катионами в почвенном растворе ( $rCa/rNa+rK$ ) Оно снижается от 52,0—45,4 до 14,0—9,0 мг-экв/100 г, а в породах отдельных разрезов — до 3,27 мг-экв/100 г. Известно, что ион натрия сорбируется породой, если в ее ПК отношение натрия к кальцию равно или больше 4, а при меньших соотношениях этот процесс затруднен. Это четко отражается на химическом составе грунтовых вод появлением вод типа I (содового).

Под влиянием орошения сточными водами химический состав и минерализация грунтовых вод претерпевает существенные изменения по сравнению с водами первоначального состава. Повышается в грунтовых водах 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. Минерализация возрастает до 1,4—2,7 г/л. Воды типа II (сульфатно-натриевого) метаморфизуются в типы IIIa (хлор-магниевого) и I (содового). Повышение в грунтовых водах карбонатов натрия способствует формированию щелочной реакции среды (pH 7,5—8,4).

С учетом ионной силы почвенных растворов, активности ионов, их концентрации в ПК и гидратированном состоянии построены изотермы ионообменной адсорбции  $Na \rightleftharpoons Ca$ ,  $Na \rightleftharpoons Mg$  и определены соответствующие константы (K) для условий орошаемого массива (рис. 38). Эти данные позволили дать прогноз гидрогеохимического состояния орошаемого массива. При существующем

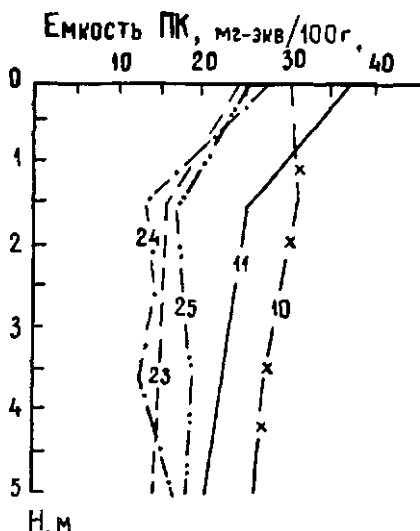


Рис. 37. Изменение емкости поглощенного комплекса пород, неорошаемых (кривые 10, 11) и орошаемых (кривые 23—25) сточными водами

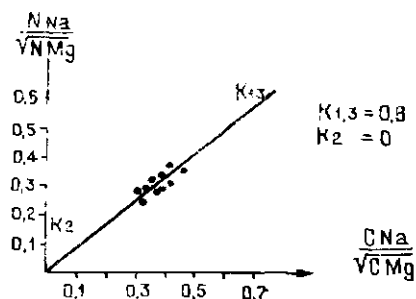
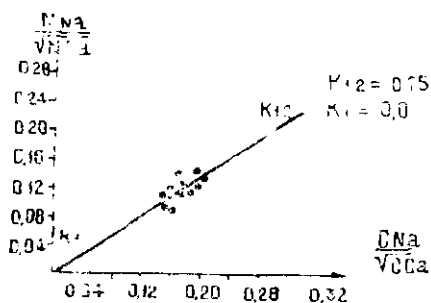


Рис. 38. Связь между поглощенными и гидратированными катионами на начальной стадии орошения сточными водами

летом в момент интенсивного орошения отмечается повышение солей в почвогрунтах. Минерализация почвенных растворов составляет 61,5—121,3 мг/100 г. Состав их гидрокарбонатный кальциевый, лишь иногда натриево-кальциевый (разрез 3, глуб. 0,1—0,8). Емкость ПК пород (37,1—60,7 мг-экв/100 г) остается высокой (см. рис. 40). Не претерпевает существенных изменений и

режим орошения и неизменном качестве оросительной воды, критическая водно-солевая обстановка ожидается через 4—5 лет от расчетного года или 10—11 лет от начала эксплуатации оросительной системы (рис. 39).

Орошение стоками в другом хозяйстве Башкирии и течение 10 лет (стоки откормкомплекса крупного рогатого скота) не привело к таким резким изменениям в почвогрунтах (рис. 40). Здесь чередуется орошение разбавленными стоками гидрокарбонатного кальциево-натриево-аммонийного состава с минерализацией около 4—5 г/л и пресной водой р. Демы. Как видно из рис. 40, содержание солей на неорошаемом (разрез 4) участке сильно не отличается от орошаемого (1—3). Только на участке, прилегающем непосредственно к комплексу (разрез 3),

Орошение почти не отразилось и на составе подземных вод.

Далее кратко остановимся на воздействии стоков городских предприятий на водно-солевой состав и обменно-адсорбционные свойства глинистых пород на примере одного из химических заводов г. Уфы. В стоках химических предприятий обычно присутствуют наряду с поглощаемыми и непоглощаемыми веществами, а также лиганды (адденды),

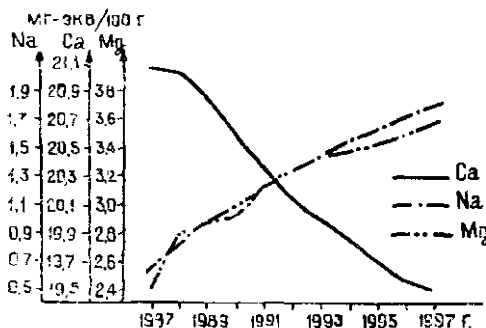


Рис. 39. Прогноз содержания кальция, магния и натрия в почвогрунтах орошаемого массива

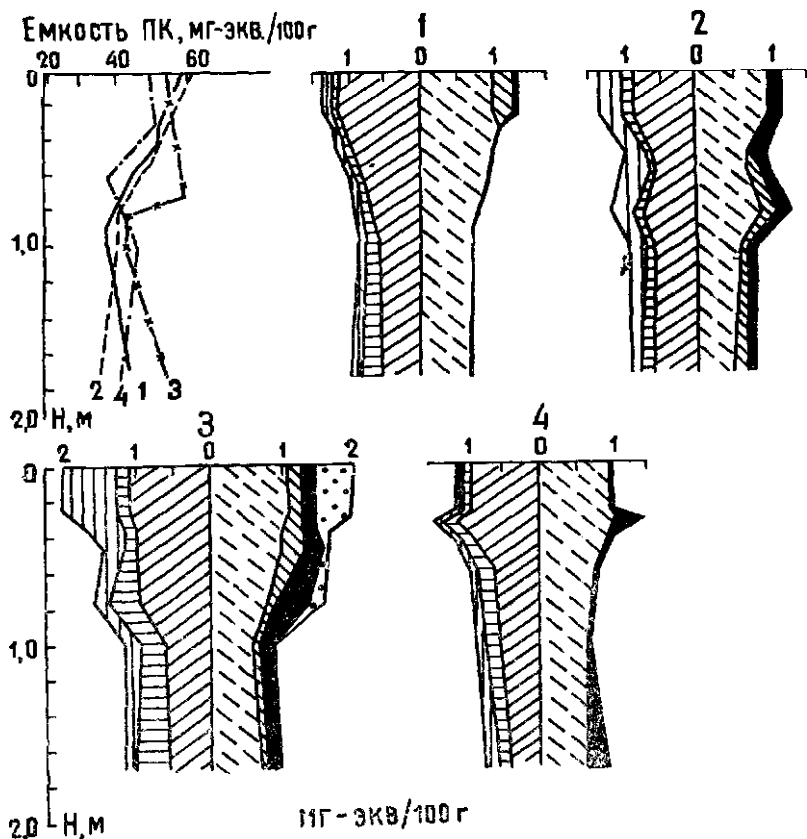


Рис. 40. Изменение с глубиной емкости поглощенного комплекса и состава поровых растворов почвогрунтов массивов орошения сточными водами животноводческих комплексов

Условные обозначения см. на рис. 28

которые с катионами раствора могут образовывать комплексные соединения, сильно снижающие адсорбцию катионов [Д. Дривер, 1985]. При этом следствием адсорбции является то, что от загрязненных веществ водоносный горизонт трудно очистить и удалить из него загрязнители.

Исследованиями на территории этого завода, сложенной глинистыми породами плиоцена мощностью до 40—50 м, наряду с другими органическими соединениями установлено присутствие как в воде, так и породах фенолов, пестицидов (2,4-Д, 2,6-Д, 2,4-6Т и др.): Содержание фенолов в подземной воде колеблется от 2575 до 0,4 мг/л, причем содержание их на глубине 20 м составляет до 2 мг/л. В породах (сверху вниз) фенолы присутствуют от 500 до 0,26 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание в воде 2,4-Д колеблется от

425 до 0,21 (в породах 584—0,03), 2,6-Д — от 100 до 0,004 (в породах 320—0,001), 2,4-6Т — от 230 до 0,004 (в породах 200—0,005) мг/л.

На распространение, сохранность этих ингредиентов в подземных водах большое влияние оказывают растворимость в воде, концентрация и сорбируемость их, минеральный, микроагрегатный состав, адсорбионные свойства пород и др. В. Л. Бочаров и др. [1991] опытными работами установили, что адсорбция фенолов глинистыми породами наиболее интенсивно протекает в течение первых пяти часов контакта грунта с загрязненным раствором, достигая 40% сорбируемости пород. Затем интенсивность резко падает и за сутки составляет 50%. В дальнейшем процесс адсорбции протекает равномерно, и за 4—5 суток происходит полная сработка потенциальной поглотительной способности. На пятые сутки 80% фенолов инфильтруется через грунт, не подтверждаясь сорбции.

Фенолы ( $C_6H_5OH$  -одноатомный,  $C_6H_4(OH)_2$  -двухатомный,  $C_6H_3(OH)_3$  -трехатомный), имея плотность 1,071—1,453 г/дм<sup>3</sup> при длительном поступлении путем свободной конвекции способны глубоко проникать в горные породы, что подтверждается натурными наблюдениями (присутствием их в подземных водах на глубине свыше 20 м). Они растворимы и в воде и органических растворителях.

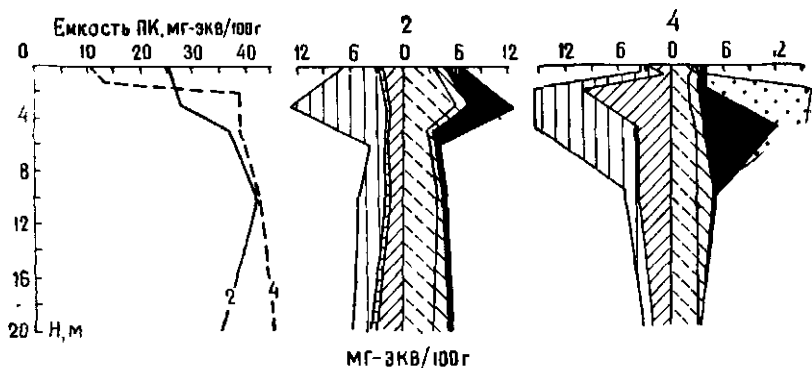
Пестициды, которые относятся к хлорированным углеводородам, слабо растворимы в воде. При поступлении в почвы и породы они удерживаются сорбционными силами. Обогащение, концентрация пестицидов в почвогрунтах находится в прямой зависимости от минерального состава пород, присутствия других органических веществ, pH среды, температуры и пр. [Тютюнова, 1987]. Интенсивность сорбции пестицидов зависит от суммарной удельной поверхности сорбентов и падает от глин к супесям. Она максимальна в монтмориллонитовых глинах. Отмечается зависимость комплексобразования пестицидов и от состава обменных катионов глинистых минералов. Интенсивность сорбции падает в ряду



Глинистые породы на территории химзавода обладают в целом достаточно высокими сорбционными свойствами. Емкость ПК их составляет 35,7—53,9 мг-экв/100 г (рис. 41). В поглощенном комплексе присутствуют двухвалентные катионы: кальций — от 76,6 до 91%, магний — от 5,2 до 21,3%. В отдельных разрезах (в приповерхностной части) содержание кальция в ПК падает до 45,3%, соответственно резко возрастает концентрация натрия (до 47,1%). Калий в ПК пород присутствует в небольших количествах—0,9—2,3%.

Воздействие стоков химического предприятия особенно интенсивно до глубины 2—5 м. Оно вызвало резкое понижение емкости ПК — до 24,9 — 11,65 мг-экв/100 г (см. рис. 41). Здесь сильно возросла и концентрация поровых растворов—до 936,0—1222 мг/100 г.





Р и с. 41. Изменение емкости поглощенного комплекса и состава поровых растворов пород территории химического завода  
Условные обозначения см. на рис. 28

В солевом составе среди анионов преобладают ионы хлора (23,5—41,1%) и нитратов (22,9—59,5%). Доля гидрокарбонат-иона падает до 12,9%. Среди катионов преобладает 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 минерализация водных вытяжек снижается до 200—307 мг/100 г. Здесь же максимальны показатели ПК (46,4—53,9 мг-экв/100 г).

Формирующиеся грунтовые воды по химическому составу близки к солевому составу пород. Вскрытые на глубине 0,9—1,5 м воды имеют повышенную минерализацию (2,2 г/л) и гидрокарбонатно-кальциевый состав, тип воды III б. Отмечается присутствие в воде иода (1,4—3 мг/л), брома (1,1—1,4 мг/л) и других микроэлементов.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ**

Зональность подземных вод, как известно, проявляется в глобальном масштабе и принадлежит к категории фундаментальных свойств гидrolитосферы. На современном уровне знаний под ней понимается закономерность в пространственно-временной организации подземной гидросферы, определенная направленность изменения гидрогеодинамических, гидрогеохимических, гидротермических и гидрогеохронологических параметров. Вертикальная (глубинная) гидрогеохимическая зональность седиментационных бассейнов, выражающаяся в изменении с глубиной минерализации, общего ионно-солевого, микрокомпонентного, газового и микробиологического состава подземных вод, формируется под влиянием целого ряда взаимосвязанных и взаимообусловленных факторов и процессов. К числу последних относятся и ионообменные взаимодействия в системе вода—порода, сочетающие поглощение и воспроизводство растворенного вещества и ведущие к изменению геохимического состояния указанной системы в целом.

Важно отметить, что обменно-адсорбционные свойства терригенных пород и их роль в метаморфизации подземных вод дифференцированы по разрезу осадочной толщи. Емкость ПК неглубокозалегающих отложений, как правило, составляет 25—50 мг-экв/100 г; с погружением пород в зону катагенеза одновременно с их уплотнением, литификацией, изменением структуры и вещественного состава она закономерно уменьшается до 5—1 мг-экв/100 г (рис. 42).

Наиболее благоприятная обстановка для реализации процессов катионного обмена создавалась в верхней части зоны гипергенеза (до глубины 300—500 м), сложенной терригенными (карбонатно-терригенными) существенно глинистыми диспергированными породами с большой емкостью ПК (до 60—85 мг-экв/100 г и более). Здесь в гидрогеодинамически активной среде ионообменные процессы протекают с высокой скоростью и имеют нап-

равленный характер, в результате чего оказывают сильное метаморфизирующее воздействие на состав подземных вод. Как показали расчеты, подтвержденные аналитическими данными, при средней емкости ПК песчаников 20—30 мг-экв/100 г в зависимости от их пористости (10—30%) в один литр раствора потенциально может перейти 800—2500 мг-экв адсорбированных катионов (рис. 43).

В расчете на натрий это составит 18—57 г/л, а кальций — 16—50 г/л, что много выше их фактической концентрации в гидратированном состоянии — до 200 мг-экв/л или 5—6 г/л (рис. 44). Примерно такой же результат будет достигнут при ионном обмене в глинах с емкостью ПК 50—60 мг-экв/100 г и пористостью 50—70% (см. рис. 43). Все это обуславливает весьма значимый гидрогеохимический эффект обменной адсорбции в верхней части

зоны гипергенеза, где за счет их формируются кислородно-азотные гидрокарбонатные натриевые и сульфатные натриевые воды, а также углекислые содовые воды различного состава.

Однако необходимо отметить, что весьма высокие обменно-адсорбционные возможности пород в существующей природной обстановке реализуются далеко не полностью. В результате концентрация натрия в гидрокарбонатных натриевых водах с газами воздушного происхождения ( $M$  до 1,5 г/л), образующихся за счет процессов катионного обмена, не превышает 0,3—0,4 г/л (13—17 мг-экв/л), а в сульфатных натриевых водах ( $M$  до 20 г/л) — 5—5,5 г/л (220—240 мг-экв/л).

Что касается гидрокарбонатных натриевых вод, то главная причина этого заключается в невысокой минерализации подвергающихся метаморфизации гидрокарбонатных кальциевых вод (до 1 г/л), что, в свою очередь, связано с низкими концентрациями в подземных водах региона диоксида углерода (20—30 мг/л), регламентирующего растворимость  $\text{CaCO}_3$ . Содовые воды с более высокой минерализацией (до 5—7 г/л и более) могут образоваться ионообменным путем только при соблюдении следующих главных условий: 1) наличии терригенных карбонатизированных пород с ПК достаточной емкости, содержащим обменный натрий; 2) су-

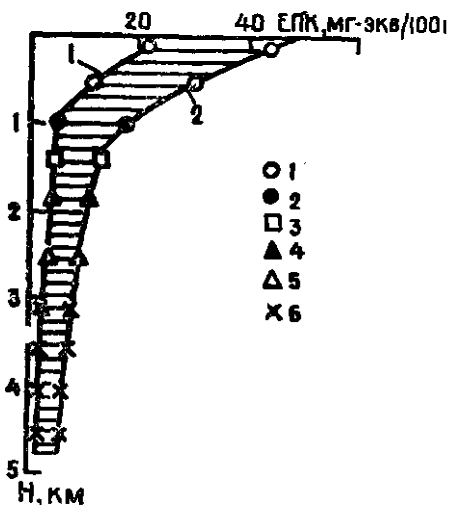
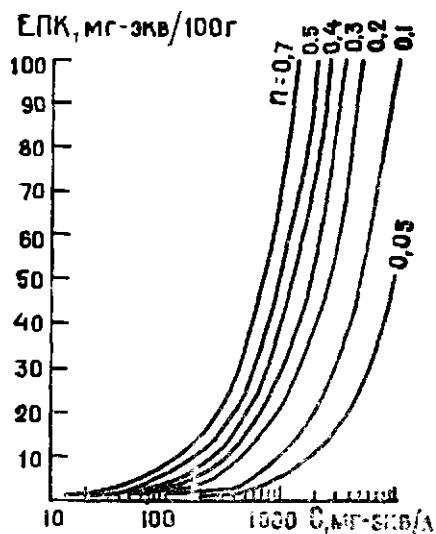
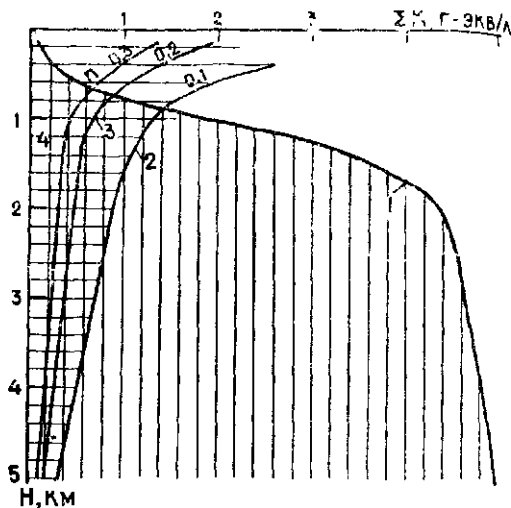


Рис. 42. Обобщенная зависимость емкости поглощенного комплекса (ЕПК) песчаников (кривая 1) и аргиллитов (кривая 2) от глубины их залегания

Породы: 1 — кайнозой-пермские, 2 — среднекаменноугольные, 3 — нижнекаменноугольные, 4 — девонские, 5 — силурийские, 6 — позднепротерозойские



Р и с. 43. Количество адсорбированных ионов (С), поступающих в раствор при различной емкости поглощенного комплекса (ЕПК) и пористости породы (n)



Р и с. 44. Изменение с глубиной концентраций гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, которые могут поступать в подземные воды пород с различной пористостью (кривые 2, 3, 4)

ВЫСОКИХ  
существовании источника концентраций  $\text{CO}_2$  в подземных водах (до 1—2 г/л и более); 3) отсутствии больших количеств сульфатов и хлоридов в твердой фазе. Подобное сочетание свойств характерно для районов молодой вулканической деятельности, благоприятным для генерации  $\text{CO}_2$  термометаморфическим путем и миграции его в осадочные породы морского происхождения.

Этот вывод хорошо подтверждается газогидрогеохимическими данными по Ангаро-Ленскому и Молдавскому артезианским бассейнам, где участие катионного обмена в формировании содовых вод подтверждено экспериментально [Шенънман, 1985; Самарина, 1977] и, по нашему мнению, не вызывает сомнений. Так, в пресных гидрокарбонатных натриевых водах песчано-глинистых юрских осадков Иркутского амфитеатра с низкими концентрациями  $\text{CO}_2$  количество карбонатов и бикарбонатов натрия, как и в водах верхнепермских отложений Волго-Уральской антеклизы, не превышает 0,5—1 г/л. Более высокие содержания соды (до 1,5—2 г/л) наблюдаются в слабоуглекислых ( $\text{CO}_2$  до 100—200 мг/л) сульфатно-гидрокарбонатных и хлоридно-гидрокарбонатных натриевых водах (М от 0,5 до 6, иногда 10 г/л) неогеновых терригенных пород Молдавии. Специфический анионный состав их связан с наличием в указанных осадках изоморфных примесей и рассеянных вторичных включений гипса и галита, которые создают соответствующий гидрогеохимический фон и придают «сульфатный» и хлоридный» облик содовым водам Молдавии. В существенно

углекислой среде ( $\text{CO}_2$  до 2—3 г/л) в карбонатизированных терригенных отложениях, содержащих в ПК обменный натрий, образуются содовые воды, в солевом составе которых концентрация бикарбонатов и карбонатов натрия достигает 5—6 г/л (Кавказ и Предкавказье).

Экспериментальными исследованиями и физико-химическим моделированием системы вода—порода— $\text{CO}_2$  доказано, что необходимым и достаточным условием для образования высокоминерализованных (до 8—15 г/л) углекислых содовых вод боржомского и эссентукского типов являются карбонатность вмещающих пород, наличие в их составе адсорбированных ионов натрия и присутствие значительных концентраций диоксида углерода. Сода в модельных и природных растворах образуется за счет одинаково важных взаимообусловленных и быстротекущих процессов углекислотного выщелачивания карбонатов кальция и катионного обмена между кальцием воды и поглощенным натрием. Предел концентрирования бикарбонатов и карбонатов натрия в углекислых водах определяется не только относительным количеством обменного натрия (соотношением натрия и щелочноземельных элементов), но и абсолютным количеством его в природе. При отсутствии же в породе обменных ионов натрия отсутствует и сода в растворе; в этом случае образуются гидрокарбонатные кальциевые (магнесьно-кальциевые) углекислые воды с минерализацией 3—4 г/л.

Хлоридная составляющая соляно-щелочных вод эссентукского типа (месторождения Зваре, Дзау, Важас-Цкаро и др.) формируется за счет седиментационных (талассогенных) растворов, пропитывающих как сами водовмещающие породы, так и другие гидродинамически связанные с ними комплексы, откуда осуществляется поступление слабоминерализованных (до 3—5 г/л) хлоридных натриевых вод.

Следует подчеркнуть, что в природе не известны углекислые содовые растворы с концентрацией карбонатов и бикарбонатов натрия, отвечающей величине растворимости этой соли (около 200 г/л). Минерализация углекислых термальных вод ( $T$  до  $80^\circ\text{C}$ ), развитых в гидрогеологических структурах альпийской зоны, обычно не превышает 10 г/л и в исключительно редких случаях достигает 60 г/л (Тунгор, о. Сахалин).

Если в процессах углекислотного выщелачивания натрийсодержащих алюмосиликатов высвобожденные из кристаллических решеток катионы целиком переходят в углекислую воду и не адсорбируются глинистыми новообразованиями, тогда не должны существовать какие-либо барьеры, препятствующие насыщению углекислой воды содой, особенно в условиях затрудненного гидродинамического режима. При катионно-обменных содообразовательных процессах такой барьер существует — это 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 сообразования в системе углекислая вода—порода прекращаются.

Катионный обмен выступает в роли движущей силы значительных преобразований ионно-солевого комплекса как углекислых вод, так и вмещающих пород. Кроме метаморфизации «первичных» гидрокарбонатных щелочноземельных вод, десорбция натрия из ПК (и растворение  $CO_2$ ) обуславливает накопление в воде гидрокарбонат-ионов, в 10—15 раз и более превышающее величину, соответствующую растворимости  $CaCO_3$ . Катионный обмен между натрием содовой воды и поглощенным кальцием (магнием) вызывает уменьшение концентрации  $HCO_3^-$  в результате выпадения в осадок  $CaCO_3$ . В этом заключается главная причина снижения эксплуатационных параметров и опреснения воды Боржомского месторождения.

Из анализа кинетики обменно-адсорбционных взаимодействий в углекислой среде явствует, что при количественной характеристике процесса выщелачивания карбонатов из пород морского генезиса следует учитывать не растворимость кальцита или концентрацию в растворе щелочноземельных компонентов, а суммарное количество гидрокарбонатного и карбонатного ионов, 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 соды, и поэтому ионы кальция (отчасти магния), находящиеся как бы в постоянно мобильном состоянии (растворение-адсорбция-десорбция), в полной мере не могут служить мерилом растворения карбонатов. 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 карбонатной породы.

Своеобразные кинетику и гидрогеохимические последствия имеют процессы выщелачивания и обменной адсорбции в сульфатизированных терригенных породах, богатых поглощенным натрием. Экспериментальным путем доказано, что и в этих условиях они подчиняются закону действующих масс. Однако вопреки утвердившимся представлениям в этой области оказалось, что указанные процессы в системе вода — ПК пород, как и в случае формирования углекислых содовых вод, не одноактны; они имеют многоступенчатый поступательный характер, обеспечивающий накопление в растворе значительных количеств сульфата натрия. Именно благодаря двум взаимосвязанным и взаимообусловленным процессам, стимулирующим друг друга (катионному обмену, ведущему к появлению в растворе  $Na_2SO_4$  и растворению образующейся сульфатной натриевой воды новой порции  $CaSO_4$ ), и происходит формирование минерализованных глауберовых вод.

Но и в данной ситуации, несмотря на большие резервы в породах гипса, являющегося источником сульфатного и кальциевого ионов, а также натрия в ПК терригенной части породы, накопление в растворе сульфатов натрия происходит только до определенного предела. Им является концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , равная 10—12 г/л, что с учетом наличия в воде других компонентов соответствует максимальной минерализации сульфатных натриевых вод порядка 15—20 г/л.

Фактором, ограничивающим аккумуляцию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в модельных и природных растворах, судя по данным экспериментов, является снижение растворимости гипса во все более концентрированной сульфатной натриевой водной среде, вызывающее постепенное затухание обменно-адсорбционных процессов. Представляется, что этот вывод применим не только к гидрогеохимическим условиям Волго-Уральского бассейна, где в основном изучались процессы накопления сульфатов натрия в подземных водах, но имеет более общий характер. Поэтому генезис рассольных сульфатных натриевых подземных вод, видимо, следует связывать с другими гидрогеохимическими процессами, в частности, с прямым выщелачиванием сульфатных натриевых минералов. В любом случае формированию концепции об их происхождении должны предшествовать специальные литолого-гидрогеохимические исследования.

Данные региональной гидрогеохимии свидетельствуют, что ассоциация гидрокарбонатных натриевых и сульфатных натриевых вод наблюдается только в тех седиментационных бассейнах, где развиты гидрокарбонатные и сульфатные щелочноземельные воды. Последние генетически связаны с гипсоносными формациями различного (преимущественно палеозойского) возраста. Зона сульфатных натриевых вод выпадает из гидрогеохимического разреза в случаях отсутствия значительных скоплений сульфатов в терригенных породах и натрия в их ПК. Первое обстоятельство и является основной причиной редкой встречаемости и отсутствия глауберовых растворов на Кавказе, в Молдавии, районе КМВ и других территориях, где широко распространены содовые воды, формирующиеся в результате обменно-адсорбционных процессов.

В нижней части зоны гипергенеза и в зоне катагенеза (глубина более 1—1,5 км) влияние катионно-обменных явлений на состав подземных вод неизбежно снижается, поскольку параллельно с ростом их минерализации (до 200—330 г/л) происходит резкое падение (до 5—1 мг-экв/100 г) адсорбционной активности терригенных пород палеозоя и позднего протерозоя (см. рис. 42). Последнее связано с упрощением структуры глинистых минералов в ряду монтмориллонит—хлорит, а также с физико-химическими условиями зоны катагенеза. Большая роль при этом принадлежит РТ-параметрам и, видимо, геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их из обменного состояния в необменное, на что обращалось внимание в работах Е. В. Посохова и Л. Н. Капченко и др.

Вновь обратимся к рис. 44. Начиная с глубины 0,7—0,9 км, что соответствует точкам пересечения кривой 1 и кривыми 2, 3 и 4, масса адсорбированных катионов, которые могут быть потенциально вытеснены в подземные рассолы, не может обеспечить формирование катионного состава рассолов существующей степени минерализации. Причем по мере углубления в недра Земли гидрогеохимическая роль катионного обмена неуклонно падает. Так, если на глубине 2 км 5—20% гидратированных катионов может иметь адсорбционную природу, то на глубине 5 км доля обменных катионов в катионном составе рассолов не превысит 2—5%. Более того, в природной обстановке в силу известных причин, касающихся собственно механизма ионного обмена на больших глубинах, эта доля будет еще меньшей. Из всего этого следует, что ионообменные реакции не могут оказать сколько-нибудь существенного метаморфизирующего воздействия на состав глубоководных рассолов. Поэтому привлечение обменной адсорбции для объяснения происхождения высокоминерализованных вод хлоркальциевого типа с физико-химических позиций несостоятельно.

По нашему мнению, наиболее полно удовлетворяет совокупности природных фактов седиментогенно-эпигенетическая концепция, в соответствии с которой хлоркальциевые рассолы являются производными от хлоридных магниевых. Геохимическая трансформация вторых впервые произошла в ходе концентрационной конвекции тяжелых (удельная масса 1,3—1,4 г/см<sup>3</sup>) хлормagneйных маточных рассолов из солеродных бассейнов в подстилающие карбонатные и терригенные породы и вытеснения из них менее минерализованных вод. Погружение  $\text{Cl}-\text{Mg}$  рапы сопровождалось ее метаморфизацией в результате различных физико-химических и биохимических процессов. В карбонатных отложениях главную роль в замене гидратированного магния на кальций твердой фазы, как установлено экспериментальным путем, термодинамическим и кинетическим анализом, минералогическими исследованиями и балансовыми литолого-гидрогеохимическими расчетами в системе рассол—порода, играет метасоматическая доломитизация известняков, относящаяся к категории обменно-адсорбционных процессов.

С проблемой происхождения соленых вод и рассолов тесно связан вопрос, касающийся миграции хлора в подземной гидросфере. Известны широко распространенные предположения об уникальных миграционных способностях этого элемента, объясняемых тем, что он не образует труднорастворимых соединений, не адсорбируется коллоидными системами, не накапливается биогенным путем и пр. Вместе с тем экспериментальные исследования и натурные наблюдения за геохимическим режимом боржомских минеральных вод показали отчетливое снижение концентрации хлора при катионном обмене между натрием хлорсодержащей воды и поглощенным кальцием породы (или Са-катионита СБС). Это позволяет полагать, что в ходе обменного процесса в этом



направлении создастся адсорбционный гидрогеохимический барьер, оказывающий отрицательное воздействие на мобильность хлоридных ионов в водной среде. Механизм этого явления требует дальнейшего изучения, однако само по себе оно не позволяет безоговорочно принять точку зрения о хлоре как об универсальном водном мигранте.

Изложенное выше касается гидрогеохимии обменно-адсорбционных процессов, протекающих не только в естественных условиях подземной гидросферы, но и геохимически нарушенных условиях, формирующихся в результате техногенного влияния. В последнем случае формирование состава подземных вод происходит под воздействием геохимически чуждых породам жидких стоков, проникающих через зону аэрации. Это вызывает <sup>как</sup> метаморфизацию состава поровых растворов горных пород, изменение их водно-физических показателей (плотности, пористости, проницаемости и др.), так и изменение обменно-адсорбционных свойств (емкости поглощения, состава обменных ионов).

## ЛИТЕРАТУРА

- 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., Попов В. Г.** Гидрогеология Южного Предуралья / БФАН СССР. Уфа, 1985. 124 с.
- Абдрахманов Р. Ф., Попов В. Г.** Формирование подземных вод Башкирского Предуралья в условиях техногенного влияния / БНЦ УрО АН СССР. Уфа, 1990. 120 с.
- Аборенко Н. В.** Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281, № 1. С. 143—146.
- Алексин О. А.** Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 442 с.
- Бунеев А. Н.** Основы гидрохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 228 с.
- Баталин Ю. В., Касимов Б. С., Станкевич Е. Ф.** Месторождения природной соды и условия их образования. М.: Недра, 1973. 203 с.
- Бочаров В. Л., Селезнев В. Н., Косникова И. И.** Очистительные возможности песчано-глинистых пород для техногенных вод металлургического производства // Минералого-геохимические аспекты охраны окружающей среды / ВМО. СПб., 1991. С. 48—50.
- Валяшко М. Г.** Экспериментальные исследования процессов метаморфизации природных соляных вод // Труды Всесоюз. НИИ галургии, 1952. Вып. 22. С. 40—48.
- 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. 78—88.
- Гамкрелидзе И. П., Лобжанидзе Г. П.** Геология Центральной Аджаротриалети и проблема боржомской минеральной воды. Тбилиси: Мецниереба, 1984. 81 с.
- Гедройц К. К.** Избранные научные труды. М.: Наука, 1975. 637 с.
- Гидрогеология СССР. Т. IX.** Северный Кавказ. М.: Недра, 1968. 488 с.
- Гидрогеология СССР. Т. X.** Грузинская ССР. М.: Недра, 1970. 404 с.
- Горбунов Н. И.** Поглощительная способность почв и ее природа. М.: Сельхозгиз, 1948.
- Грамберг И. С.** Палеогидрохимия терригенных толщ. Л.: Недра, 1973. 171 с.
- Дегенс Э. Г.** Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 300 с.
- Дзэнс-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.
- Дривер Дж.** Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
- Дуров С. А.** Синтез в гидрохимии (происхождение солевого состава природных вод). Ростов: Ростовск. кн. изд-во, 1961. 248 с.

- Зайцев И. К. Гидрогеохимия СССР. Л.: Недра, 1986. 239 с.
- Злочевская Р. И., Королев В. А., Кривошеева З. А., Каливидзе В. И., Воробьева Л. Г. 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., Неврасов Г. А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. 167 с.
- Кадастр минеральных вод СССР. М.: Профиздат, 1987. 111 с.
- Капченко Л. Н. Роль ионообменной адсорбции в формировании состава глубоководящих подземных вод // Литология и полезные ископаемые. 1972. № 8. С. 95—177.
- Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 573 с.
- Козин А. Н. Состав поглощенных 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.
- Коротков А. И. Гидрогеохимический анализ при региональных геологических и гидрогеологических исследованиях. Л.: Недра, 1983. 231 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., Швецов В. М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 286 с.
- Котельников Д. Д., Конюхов А. И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.
- Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. М.: Недра, 1981. 178 с.
- Лазарев К. Г. О влиянии катионного обмена на химический состав воды при фильтрации ее через грунты // Гидрохимические материалы, 1958. Т. 33. С. 151—164.
- Лебедев В. И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлор-кальциевых вод // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 237—248.
- Лебедева Г. В., Черников К. А. О катагенетических изменениях глинистых пород палеокома Центрального Приобья и рассеянного в них органического вещества // Геология нефти и газа. 1969. № 9. С. 23—26.
- Мартынова М. А., Часовникова Е. В. Водные вытяжки как один из методов исследования зоны гипергипереза // Гидрогеология и гидрогеохимия. Л.: Изд-во ЛПИ, 1976. С. 82—87.
- Махнач А. А. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
- Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрей. Л.: Недра, 1985. 512 с.
- Минский Н. А. Формирование нефтеносных пород и миграция нефти. М., 1975. 288 с.
- 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.
- Николаев Ю. В. Сульфатные натриевые воды северной части Московского артезианского бассейна // Советская геология. 1975. № 9. С. 144—147.
- Осипов В. И., Соколов В. Н., Руминцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. М.: Наука, 1989. 211 с.
- 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.
- Пинискер Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии. М.: Наука, 1977. 196 с.
- Подземные воды и эволюция литосферы. М.: Наука, 1985. Т. 1. С. 3—4.

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, 1985 а 278 с

Попов В. Г. Формирование сульфатных натриевых вод Волго-Камского артезианского бассейна // Советская геология. 1985 б. № 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 артезианского бассейна // Советская геология. 1987. № 12. С. 105—112.

Попов В. Г. К оценке роли процессов доломитизации в формировании хлоридных натриево-кальциевых рассолов Предуралья // Гидрохимические материалы. 1988. Т. 104. С.3—13.

Попов В. Г. Генезис подземных сульфатных натриевых вод Урало-Поволжья (по данным экспериментальных исследований) // Гидрохимические материалы. 1990. Т. 107. С. 30—46.

Попов В. Г., Абдрахманов Р. Ф. Гидрогеохимия обменно-адсорбционных процессов / БНЦ УрО АН СССР. Уфа, 1990. 56 с.

Порошин В. Д. К вопросу формирования высокоинтерализованных хлор-кальциевых рассолов // Литология и полезные ископаемые. 1981. № 9. С. 55—61.

Прошляков Б. К. Вторичные изменения терригенных пород — коллекторов нефти и газа. М., 1974. 232 с.

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.: Гидрометеониздат, 1969. 154 с.

Посохов Е. В. Сульфатные воды в природе. Л.: Гидрометеониздат, 1972. 166 с

Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, Ленингр. отд., 1975. 208 с.

Посохов Е. В. Формирование хлоридных вод гидросферы. Л.: Гидрометеониздат, 1977. 247 с.

Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод (на примере Прикаспийской низменности). Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 105 с.

Самарина В. С. Гидрогеохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 290 с.

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 твердого и жидкого компонентов и динамика свойств грунтов // Подземные воды и эволюция гидросферы. М.: Наука, 1985 Т. 1. С. 187—206

Силин-Бекчурин А. И. К вопросу формирования химического состава грунтовых вод в аридных областях // Ученые записки МГУ. М., 1956. Вып. 176.

Соколов М. Н. Горные растворы верхнепермских отложений Пониказанского района // Гидрогеология и геотектоника Среднего Поволжья и Енисейского края. Казань, 1972. С. 3—24.

Спире Н. С., Грамберг И. С., Вовк Ц. Л. Состав поглощенных оснований глинистых пород и его связь с фациальными условиями осадкообразования // Докл. АН СССР, 1955. № 4. С. 800—802.

Стайкевич Е. Ф. Изучение подземных содовых вод в связи с оценкой содоносности // Перудные ископаемые. Казань, 1974. С. 12—27. (Тр. ВНИИГеол-неруд. Вып. 34).

Стайкевич Е. Ф., Каштанов С. Г. Гидрохимическая характеристика пресных и слабосоленоватых вод Татарской АССР // Гидрогеология и геотектоника Среднего Поволжья и Енисейского края. Казань. 1972. С. 3—24.

Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. М. Изд-во АН СССР, 1948 106 с.

Тагеева Н. В. Вода в морских осадках при их диагнезе // Докл. АН СССР, 1960. Т. 134, № 4. С. 917—919.

Тагеева Н. В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов // Вопросы изу-

чения подземных вод и инженерно-геологических процессов М Изд-во АН СССР, 1955 С 99—121

Тихомирова М. М., Тагеева Н. В. Экспериментальное геохимическое изучение формирования типов подземных вод // Труды Лабор 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 Ваяс Цкаро Автореф дис. канд геол минер наук Тбилиси ГПИ, 1970 21 с

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, 1985 а Т 2 С 151—155

Тугуши И. Н. Методика и некоторые результаты физико-химического моделирования в системе порода—вода—углекислота // Подземные воды и эволюция литосферы М Наука, 1985 б Т 2 С 339—342

Тугуши И. Н., Дабахишвили Н. А. Гидрогеохимическая интерпретация результатов комплексного эксперимента на скважине 38-Э Боржомского мня минеральной воды Тбилиси, 1984 С 73—78 (Научные труды ГПИ, № 4 (274))

Тютюнова Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза М Наука, 1987 335 с

Формирование химического состава подземных вод на примере Молдавского артезианского бассейна М Наука, 1979 211 с

Ходьков А. Е., Валуков 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 СССР, 1959 Т XXIII, № 4. С 421—426

Шварцев С. Л. Геохимия и формирование состава подземных вод инфильтрационного пика // Основы гидрогеологии Гидрогеохимия Новосибирск Наука, 1982 С 148—179

Шенькман Б. М. Сульфатные натриевые воды северной части Ангара Ленского бассейна // Материалы VI совещ по подземным водам Сибири и Дальнего Востока Иркутск, Хабаровск, 1970 С 49—50

Шенькман Б. М. Катионный обмен в системе вода—порода в Ангара Ленском артезианском бассейне // Подземные воды и эволюция литосферы М Наука, 1985 Т 2 С 348—351

Шинкина О. В. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках // Докл АН СССР, 1955 Т 105 № 6 С 1289—1292.

Шукарев С. А., Толмачева С. А. Коллоидно химическая теория солевых озер // Журнал Русского физико хим об-ва 1930. Т 62, вып 4 С 777—816.

Шукарев С. А., Косман О. М. К теории материковых солевых озер // Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей Биомедгиз, 1937 С 176

Boles J R., Franks S. G. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation // J. Sed. Petrol 1979 Vol 49, N 1 P 55—70.

Bürst J. F. Postbiogenetic clay-mineral environmental relationship in the gulf coast Eocene // Proc Natl Conf «Clay and clay minerals», 1969 Vol 6 P 411

Hiltabrand R. R. Experimental diagenesis of argillaceous sediments (abs) / Desert Abs sec B, 1970 Vol 31, N 4 P 70—185

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. Geolog. Bull. 1967. Vol. 51, N 7. P. 1240—1254.

**Van Olphen H.** Clay colloid chemistry. Second Edition. A Wiley Interscience publication // J. Wiley and Sons. New York London-Sydney-Toronto, 1977.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ КОНЦЕПЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД . .</b>	<b>8</b>
Структура глинистых минералов . . . . .	8
Двойной электрический слой . . . . .	13
Ионообменные свойства пород. Кинетика процессов . . . . .	14
<b>ФОРМИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНО-АЗОТНЫХ СОДОВЫХ ВОД</b>	<b>24</b>
Распространение и геохимия содовых вод. Основные концепции содо- образования . . . . .	24
Экспериментальные исследования. Обсуждение результатов . . . . .	32
<b>ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛЫХ СОДОВЫХ ВОД . . . . .</b>	<b>43</b>
Методика экспериментальных исследований . . . . .	44
Общие закономерности накопления соды в углекислой среде . . . . .	47
Ионообменная метаморфизация хлоридных вод месторождений Дзау и Зваре . . . . .	58
Обменная адсорбция как фактор формирования состава и режима вод Боржомского месторождения . . . . .	71
<b>ФОРМИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ВОД . . . . .</b>	<b>84</b>
Литолого-гидрогеохимические особенности. Основные процессы глау- берообразования . . . . .	84
Кинетика и гидрогеохимические последствия ионного обмена в суль- фатизированных породах . . . . .	92
<b>РОЛЬ КАТИОННОГО ОБМЕНА В МЕТАМОРФИЗАЦИИ РАС- СОЛОВ . . . . .</b>	<b>103</b>
Геохимические типы рассолов . . . . .	103
Поглощенный комплекс глубокозалегающих пород. Результаты экспе- риментальных работ . . . . .	107
<b>ИОННО-СОЛЕВОЙ КОМПЛЕКС И ТЕХНОГЕНЕЗ . . . . .</b>	<b>120</b>
Водорастворимые соли и поглощенный комплекс кайнозойских осадков . . . . .	120
Влияние техногенеза на обменно-адсорбционные свойства глинистых пород . . . . .	127
<b>Заключение: ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ИО- НООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ . . .</b>	<b>142</b>
<i>Литература . . . . .</i>	<i>150</i>
	155

# CONTENTS

	Page
INTRODUCTION . . . . .	1
MAIN THEORETICAL ASPECTS IN ION-EXCHANGE CONCEPT FOR FORMATION OF UNDEGROUND WATER COMPOSITION . . . . .	2
Clay Mineral Structure . . . . .	3
Double Electrical Layer . . . . .	4
Ion-Exchange Properties of Rocks. Kinetics of Processes . . . . .	5
FORMATION OF OXYGEN-NITROGEN SODA WATERS . . . . .	6
Distribution and Geochemistry of Soda Waters Main Concepts in Soda Formation . . . . .	7
Experimental investigations Discussion . . . . .	8
FORMATION OF CARBON ACID SODA WATERS . . . . .	9
Experimental Technique . . . . .	10
General Regularities of Soda Accumulation in Carbon Acid Medium . . . . .	11
Ion-Exchange Metamorphization of Chloride Waters (Dzau and Zvare De- posits) . . . . .	12
Exchange Adsorption as a Factor in Formation of Water Composition and Regime within Borzhomi Deposit . . . . .	13
FORMATION OF SULPHATE SODIUM WATERS . . . . .	14
Litho-Hydrogeochemical Peculiarities. Main Processes in Glauberization . . . . .	15
Kinetics and Hydrogeochemical Consequences of Ion Exchange in Sulphati- zed Rock . . . . .	16
CATION EXCHANGE ROLE IN BRINE METAMORPHIZATION . . . . .	17
Geochemical Types of Brines . . . . .	18
Absorbed Complex of Deeply Buried Rocks. Experimental Results . . . . .	19
EXCHANGE-ADSORPTION PROCESSES AND TECHNOGENESIS . . . . .	20
Water-Soluble Salts and Absorbed Complex of Cenozoic Sediments . . . . .	21
Technogenous Effects on Exchange Adsorption Properties of Clay Rocks . . . . .	22
CONCLUSION. HYDROGEOCHEMICAL TREND OF ION-EXCHANGE PROCESSES IN UNDERGROUND HYDROSPHERE . . . . .	23
REFERENCES . . . . .	24



**Научное издание**

Св, план 1992 г., поз 8а

**Попов Владимир Георгиевич  
Абдрахманов Рафил Фазылович,  
Тугуши Иосиф Несторович**

**ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ**

Редактор Л. А. Булгакова  
Техн. редактор Ф. Г. Гайфуллин

---

Сдано в набор 27.05.92. Подписано в печать 30.10.92. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Уч.-изд.  
л 10,0. Физ. печ. л. 9,75. Тираж 400 экз. Заказ № 1355. Цена 10 руб.

---

Уфимский полиграфкомбинат. Уфа-1, пр. Октября, 2.