

С. И. СМИРНОВ

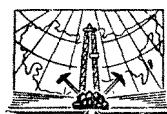
**ПРОИСХОЖДЕНИЕ
СОЛЕНОСТИ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД
СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ
БАССЕЙНОВ**

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ГИДРОГЕОЛОГИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ
(ВСЕГИНГЕО)

С. И. СМИРНОВ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОЛЕНОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ГИДРОДИНАМИКИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «Н Е Д Р А»
М О С К В А 1971

Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. Смирнов С. И. М., изд-во «Недра». 1971, 216 стр.

В книге исследуется механизм образования солености подземных вод седиментационных бассейнов и гидрохимической структуры последних. Рассмотрение производится на основе теории и методов термодинамики и физико-химической гидродинамики. Особое внимание уделено изучению явлений массопереноса в подземных водах в геологическое время. Количество оценивается значение в гидрохимических процессах основных видов массопереноса: фильтрационной диффузии, молекулярной диффузии, термодиффузии, бародиффузии, естественной конвекции. Даётся термодинамическая оценка внутрипластового испарения и мембранных явлений. Формулируется и доказывается концепция о парагенетической связи подземных рассолов и соленых вод докайнозойских бассейнов с галогенными формациями. Анализируется геохимическая история седиментационных вод морского генезиса. Все вопросы рассматриваются на основе точных данных и эмпирических обобщений гидрогеологии и геологии.

Книга рассчитана на гидрогеологов, геохимиков и геологов, интересующихся вопросами геохимии подземных вод, а также на научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Таблиц 40, иллюстраций 67, библиография — 555 названий.

Ответственные редакторы:

Член-корреспондент АН СССР П. Ф. ШВЕЦОВ

Кандидат геолого-минералогических наук М. Р. НИКИТИН

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге исследуется механизм образования солености рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов.

Постановка такой проблемы в качестве самостоятельной научной задачи мотивирована во Введении.

Для ее решения применены методы термодинамики, физико-химической гидродинамики и теории диффузионных процессов. Использование этих методов вызвано необходимостью изучить геохимическую роль геологически длительных процессов массопереноса в подземной гидросфере, обусловленных планетарными и региональными физическими полями.

Процессы массопереноса в подземных водах рассматриваются с позиций точных данных и обобщений геологических наук. Геохимическая эффективность процессов во всех случаях оценивается количественно. Оценки носят, как правило, приближенный характер, так как на современном уровне развития гидрогеологии точные строгие решения можно получить только в редких случаях. Тем не менее полученные оценки позволяют объективно учесть и количественно выразить основные свойства подземных вод — непрерывную изменчивость их солености в геологическом времени и пространстве, их динамичность, разновозрастность почти всех компонентов их солевого состава.

В первой части книги рассматривается массоперенос в покоящейся водной фазе пористых геологических образований, происходящий по механизму молекулярной диффузии.

В второй части анализируется массоперенос в движущейся водной фазе пористых геологических образований, происходящий по механизму конвективной диффузии.

В обеих частях изложению закономерностей массопереноса в геологических средах предшествуют феноменологическое описание физической сущности и теории процессов молекулярной и конвективной диффузии и характеристика их кинетических параметров в разных, особенно в пористых средах. Включение в книгу данных разделов вызвано тем, что в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют сводные работы по диффузионным и конвективным процессам, составленные с учетом специфики объектов геолого-гидрогеологического изучения.

Третья часть, посвященная доказательству парагенетической связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями, позволяет проверить на основе геолого-гидрогеологических данных, относящихся к седиментационным бассейнам всего земного шара, справедливость основных теоретических выводов по формированию солености подземных вод, сформулированных в предшествующих разделах настоящей работы.

В четвертой части содержится термодинамическая оценка роли внутрипластавового испарения и мембранных явлений в концентрировании минерального вещества в подземных водах.

Данная работа является первым систематическим исследованием процессов формирования химического состава подземных вод, выполненным на основе теории и методов термодинамики и физико-химической гидродинамики. Вследствие ограниченного объема работы в ней, естественно, не могли быть освещены многие важные вопросы формирования солености подземных вод. В частности, в работу не могли быть включены примеры приложения развивающегося в ней подхода к изучению формирования солености подземных вод в конкретных седиментационных бассейнах; частично этот пробел восполняют ранее опубликованные работы автора.

Автор будет признателен читателям данной работы за все критические замечания и пожелания по ней. Они несомненно помогут ему избежать при дальнейшем исследовании и развитии темы многих недостатков, свойственные настоящей работе.

Работа выполнялась во ВСЕГИНГЕО в 1965—1967 гг.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования проблемы формирования подземных вод в конечном счете должны ответить на четыре вопроса: 1) каким образом и когда формируется водная фаза горных пород земной коры и, в частности, седиментационных бассейнов; 2) каким образом и когда формируется наблюдаемая соленость этой фазы; 3) каким образом и когда формируется наблюдаемый состав этой фазы; 4) каким образом и когда формируется наблюдаемая региональная гидрогеохимическая структура седиментационных бассейнов.

Имеющийся научный материал о свойствах, солености и составе подземных вод в связи с их распределением в геолого-гидрогеологических структурах земной коры позволяет исследовать на достаточном научном уровне три последних вопроса. Однако недавно начатое изучение изотопного состава подземных вод как будто бы дает обнадеживающие указания на возможность оправданных научных исканий и по первому вопросу.

Данная работа в основном посвящена исследованию механизма образования солености рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов и в меньшей степени — изучению механизма образования гидро-геохимической структуры этих бассейнов.

Выделение в качестве самостоятельного предмета научных исследований вопроса о происхождении солености подземных вод без одновременного рассмотрения их состава на первый взгляд может показаться необоснованным. Однако если принять во внимание солевой состав подземных вод, общая концентрация солей в которых превышает 5 г/л, то оказывается, что все минерализованные подземные воды характеризуются исключительным единобразием минералогического своего состава: все они (при солености более 5 г/л) — воды хлоридные. Исключение составляют лишь гидрокарбонатно-хлоридные и сульфатные воды, распространение которых сравнительно с хлоридными водами резко ограничено, локализовано.

Если обратиться к рассмотрению состава хлоридных вод, учитывая их катионный состав, то окажется, что среди них резко преобладают натриевые воды (рис. 0,1*). Исключение составляют, очевидно, воды с очень высокой соленостью (более 300 г/л), в составе которых над натрием преобладают кальций или магний. Но эти воды всегда связаны с галогенными формациями, чаще всего образуя в последних внутрисолевые скопления.

Следовательно, вопрос о происхождении солености таких сверхкрепких рассолов, а вернее, по-видимому, кристаллогидратов, представляется достаточно ясным. Применительно к ним основной вопрос — это вопрос о проявлении в их составе в качестве главного компонента кальция.

* В нумерации рисунков и формул первая цифра означает номер главы, а вторая — порядковый номер рисунка или формулы в этой главе.

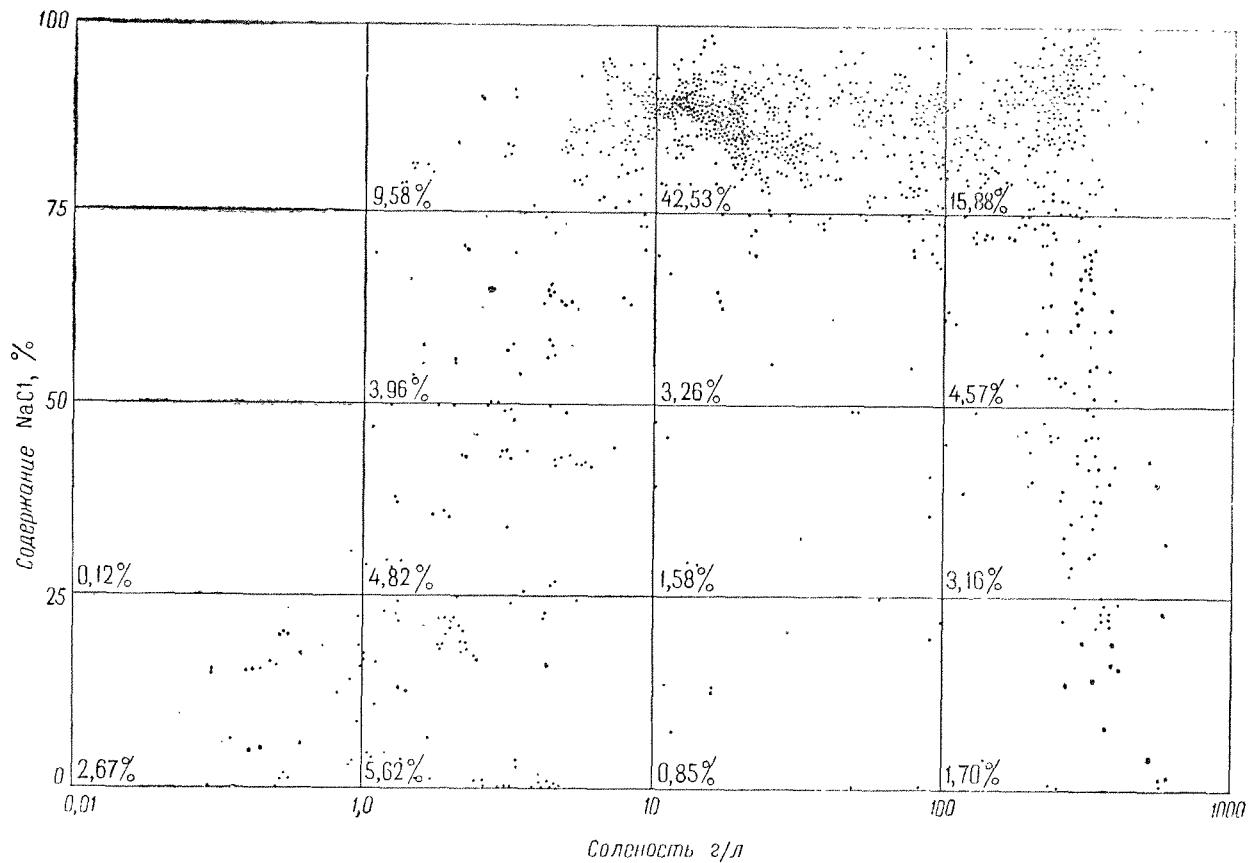


Рис. 0.1. Зависимость концентрации NaCl в подземных водах седиментационных бассейнов от их солености (полулогарифмический график):

Общее число точек $N=1530$; число точек по бассейнам: Западно-Сибирский 431, Восточно-Сибирские 320, Восточно-Предкавказский 149, Средне-Русский 169, Прикаспийский 294 (в том числе Ташлинский 149, Южно-Эмбенский 145), Бухаро-Хивинский 167;

Цифры в прямоугольниках — число точек в процентах от их общего числа N

Но этот вопрос можно выделить в качестве самостоятельного предмета изучения.

Поэтому можно считать, исключив из рассмотрения сверхкрепкие рассолы, что все или почти все соленые воды и рассолы содержат в качестве главного компонента, резко преобладающего над всеми другими, хлористый натрий. Это означает, что проблему формирования солености рассолов и соленых вод можно свести к истории в них хлористого натрия. Зная последнюю, нетрудно установить пути и источники появления в хлоридно-натриевых водах и других компонентов их состава — кальция, магния, малых и рассеянных элементов.

Резкое преобладание в соленых водах и рассолах хлористого натрия позволяет их рассматривать в первом приближении как бинарный раствор, что существенно облегчает вычислительные операции без их влияния на принципиальную сущность сделанных при этом выводов.

Вопрос о происхождении солености минерализованных подземных вод не является новым. Корни его можно обнаружить уже в работах средневековых ученых, литературное наследство которых по вопросам учения о подземных водах (происхождение источников, кругообороты природных вод, включая подземные, и пр.) достаточно обширно.

Здесь достаточно сформулировать основные концепции в отношении формирования солености рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов, имеющиеся в научной литературе:

1) соленость есть результат захоронения, сингенетического или эпигенетического, и геологически длительного сохранения рапы солеродных водоемов и вод морских водоемов;

2) соленость есть результат внутрипластового испарения подземных вод;

3) соленость есть результат проявления глинистыми формациями свойств полупроницаемых мембран (осмос, обратный осмос, фильтрационный эффект);

4) соленость есть результат гравитационной дифференциации ионных компонентов состава подземных вод;

5) соленость есть результат диффузионных процессов;

6) соленость есть результат гравитационно-струйчатого перетекания рапы солеродных водоемов.

В современной литературе резко господствует первая концепция, которая рассматривает соленость как следствие чисто геологических процессов. Остальные концепции учитывают эффекты, которые можно назвать физико-химическими.

Принципиальное отличие первой концепции от остальных состоит в том, что она по существу отрицает развитие, изменение солености подземных вод в геологическое время, прошедшее с момента захоронения рапы солеродных водоемов или воды морских водоемов, даже если это захоронение произошло, например, в кембрийское время. Одна из главных координат всех геологических процессов — время — этой концепцией по существу не учитывается.

Физико-химические концепции, за исключением шестой, рассматривают наблюдаемую соленость как итог геологически длительных процессов миграции, перераспределения минерального вещества подземных вод и водорасторимых геологических формаций, как итог развития, изменения. В этом они ближе учитывают сущность геологических процессов, ближе соответствуют геологическому мышлению.

В прошлом проблема формирования состава подземных вод решалась главным образом на основе учета только геологических форм движения материальных частиц водной фазы горных пород, поскольку эти формы, например захоронение морской воды в процессах седиментогенеза, отличаются наглядностью и физической определенностью, как и все механические формы движения.

Но механическая форма движения — не единственная в природе. На схеме (рис. 0,2) показаны элементарные формы движения материальных частиц в природе, которые в той или иной степени имеют место и в седиментационных бассейнах. Исключение составляет только ядерная форма движения, свойственная звездным системам. Радиоактивный распад элементов, составляющий сущность атомной формы движения, имеет два отчетливо устанавливаемых следствия: геохимическое (накопление в земной коре продуктов распада) и геотермическое. Геохимическая роль магнитной и электрической форм движения совсем не изучена, не поставлена даже в качестве дальней задачи научных исследований. Химическая и физико-химическая формы движения, находясь



Рис. 0.2. Элементарные формы движения материальных частиц и их макроскопические эффекты

в основе процессов, сопровождающихся эквивалентным обменом масс, не могут обусловить увеличение солености подземных вод. Тепловая, механическая (в виде фильтрации) и гравитационная формы движения в условиях физических полей, свойственных седиментационным бассейнам, обуславливают появление множества макроскопических эффектов (см. рис. 0,2). Геохимические следствия эффектов, вызванных градиентом электрического потенциала, регионального значения не имеют, так как эффекты эти проявляются, по-видимому, только на участках распространения сульфидных тел.

Остальные макроскопические эффекты неминуемо должны наблюдаться в седиментационных бассейнах, ибо они являются следствием сочетания форм движения и силовых полей (концентрационного, гравитационного и геотермического), которые либо свойственны всем без исключения седиментационным бассейнам, либо наблюдаются в их очень большом числе.

Все эти эффекты, кроме быть может термомеханического, характеризуются одной общей особенностью: они сопровождаются переносом массы.

Если учесть характер действующих полей и формы движения материальных частиц водной фазы седиментационных бассейнов, то необходимо сделать вывод, что процессы массопереноса в последней могут

быть геологически длительными, т. е. могут непрерывно продолжаться миллионы, десятки и сотни миллионов лет. Нетрудно заметить, что в такие периоды времени могут приобрести большое значение даже те формы массопереноса, эффективность которых в масштабах обычного времени (часы, сутки, годы, десятки лет) кажется пренебрежимо малой.

Основной задачей настоящей работы являются изучение и количественная характеристика основных видов переноса минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов под влиянием планетарных (геотермического и гравитационного) и региональных (концентрационных) полей.

Перенос массы может происходить одним из двух теоретически возможных способов: во-первых, посредством диффузии и, во-вторых, посредством конвекции — переноса массы движущимися жидкостями.

Изучение массопереноса можно выполнить на основе теории и методов физико-химической гидродинамики и термодинамики. В настоящей работе используются оба подхода.

Физико-химическая гидродинамика, которая близка по содержанию к теории тепло- и массопереноса и может рассматриваться как часть последней, изучает закономерности и дает теоретическое истолкование явлений переноса массы движущимися жидкостями. При этом она использует феноменологический путь изучения физических явлений переноса, который не зависит от принятых в кинетической теории газов и жидкостей воззрений на молекулярную структуру вещества и молекулярный механизм процессов. Изучение макроскопического движения вещества и его адекватное описание составляют смысл феноменологического пути.

Распространение массы в неподвижных жидкостях изучается теорией диффузии, которую можно рассматривать как часть физико-химической гидродинамики, исследующей явления массопереноса в частном случае — в покоящихся средах.

Термодинамика представляет собой в настоящее время науку о всех физических и химических превращениях и изменениях тел. Круг задач, решаемых ею, исключительно широк. Это связано с тем, что все свои выводы она строит на изучении энергетических макроскопических эффектов явлений и процессов. Плодотворность ее методов при решении геологических проблем сейчас признана многими исследователями. Наиболее перспективно ее применение (особенно применение термодинамики необратимых процессов) в гидрохимических рассмотрениях, сейчас очень далеких от количественных оценок и решений.

Наряду с элементарными формами движения материальных частиц природных тел существуют сложные формы движения. Они могут быть до конца разложены на элементарные формы движения, но, будучи статистическим выражением последних, не сводятся только к ним, а имеют свое особое содержание, свою специфику проявлений. Например, кусок резины можно нацело разложить на составляющие ее молекулы, но последние уже не обладают упругими свойствами, присущими резине. Так же обстоит дело с соотношением простых и сложных форм движения материальных частиц.

Геологическая форма движения реально существует, имеет многообразные проявления. Для данной работы особое значение имеют две формы такого движения. Это, во-первых, перераспределение водных масс гидросферы в процессах осадконакопления и связанное с ним формирование седиментационных вод, и, во-вторых, избирательное концентрирование ряда элементов, образующих хорошо растворимые соединения, и связанное с ним образование галогенных формаций.

Гидрохимические следствия этих двух форм движения должны быть исследованы: в морских осадках гидрогеолог часто не находит морской воды, а обнаруживает либо воды пресные, либо рассолы. Поэ-

тому геохимическая история седиментационных вод подлежит в данной работе рассмотрению, причем в связи с явлениями массопереноса, поскольку только последние могут обусловить замену воды с одной соленостью водой с другой соленостью.

Давно установленная, но недостаточно изученная пространственная связь рассолов с галогенными формациями диктует постановку третьей задачи: установление парагенетической связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями.

Решение этих трех задач должно пролить свет на механизм формирования солености подземных вод седиментационных бассейнов, что и является основной задачей работы.

Установим здесь смысл выражения «подземные воды седиментационных бассейнов».

Основными таксономическими структурными единицами современной региональной гидрогеологии являются артезианские бассейны и бассейны трещинных вод (или гидрогеологические массивы).

Артезианские бассейны — это тектонические структуры синклинального строения, включающие водоносные пласти с напорными водами (артезианскими и субартезианскими). Грунтовые воды и воды, насыщающие водонепроницаемые толщи пород (водоупоры), этим понятием не учитываются, как и реально наблюдаемая неразрывность всей массы подземных вод таких бассейнов.

Поскольку при изучении процессов массопереноса в водной фазе водонасыщенных горных пород необходимо учитывать все региональные виды нахождения подземных вод в горных породах и их материальное единство, то отмеченная ограниченность понятия артезианский бассейн делает желательным использование в данной работе другого термина.

По этой причине ниже всюду используется термин «подземные воды седиментационных бассейнов», причем под последними понимаются отрицательные структурные элементы платформ и складчатых (геосинклинальных) областей, заполненные осадочными отложениями. К числу седиментационных бассейнов в пределах платформенных областей относятся плиты, синеклизы, впадины и прогибы, в пределах складчатых областей — межгорные и предгорные впадины и прогибы, а в зоне, проходящей между платформами и геосинклинальными областями, — краевые прогибы.

Подземные воды седиментационных бассейнов включают не только пластовые напорные (артезианские и субартезианские) воды водоносных горизонтов и комплексов, но и грунтовые воды, а также воды, насыщающие водоупорные отложения, т. е. фактически все воды, заполняющие пустоты горных пород ниже зеркала грунтовых вод.

Под соленостью подземных вод в настоящей работе понимается суммарное содержание в них растворенных минеральных веществ. В таком понимании термин этот является синонимом термина общая минерализация; его единственное, но существенное преимущество — краткость.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

Глава I

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИФФУЗИИ

Введение

В гидрохимических рассмотрениях диффузионные процессы в качестве причины формирования солености и состава подземных вод называются редко даже в порядке предположения, а научный анализ этой роли в литературе отсутствует.

Лишь в немногих гидрохимических работах диффузии придается какое-либо значение. В 1926 г. немецкий геолог Е. Фулда высказал предположение, что растворенные в подземных водах соли могут регионально мигрировать за счет диффузионных и осмотических процессов (Lotze, 1957). Американский геолог К. У. Хортон (Horton, 1944) количественно оценивал роль молекулярной диффузии в неоднородном распределении солености пластовых вод песчаниковой формации Будбайн, Восточный Техас. В. А. Приклонский (1960), основываясь на результатах экспериментального изучения диффузионного выщелачивания глинистых пород (Приклонский и Окнина, 1956), отметил значительную роль диффузионных процессов в формировании солевого состава подземных вод. Н. П. Затенацкая (1963) проследила роль диффузионных процессов в локальном засолении аральских глин Тобол-Ишимского водораздела. Н. А. Огильви (1959) впервые обратил внимание на диффузионно-фильтрационную природу гидрохимических полей. Датский инженер А. Фолкер (Volker, 1961) связывал увеличение с глубиной солености подземных вод кайнозойских отложений района Иссель-озера (Дания) с диффузионным рассеянием вещества пермских соленосных отложений.

Роль молекулярной и конвективной диффузии в региональных гидрохимических процессах освещена в ряде наших работ (1963, 1965, 1966, 1968).

Отрицательную оценку роли диффузионных процессов в формировании состава подземных вод в литературе можно встретить чаще, чем положительную (например, Russel, 1933; Палей, 1938; Bredehoeft и др., 1963). В этих работах без какого-либо научного обоснования утверждается, что диффузия — процесс слишком медленный и действует только на ограниченных расстояниях, а поэтому не имеет реального значения. По мнению акад. А. П. Виноградова «... малая скорость которых (всевозможных диффузионных механизмов. — С. С.) даже в масштабах геологического времени не может обеспечить перенос значительных масс вещества на ощутимые расстояния» (Виноградов, 1967).

Геологи склонны придавать диффузионным процессам значительно большее значение, чем гидрохимики. На это указывают работы Н. Л. Боуэна (Bowen, 1921), А. Р. Уитмана (Whitman, 1928), С. Дуффела (Duffel, 1937), Дж. А. У. Бугге (Bugge, 1946), Р. Ягича (Jagitsch,

1949) и особенно работы Р. М. Гаррелса, Р. М. Дрейера и А. Л. Хоуланда (Garrels и др., 1949), Б. А. Соколова (1947 и более поздние) и Г. Л. Пospelova (1966 и более ранние).

Систематическое изложение физической сущности и теории диффузионных процессов в геологической литературе отсутствует. По этой причине автор считает необходимым рассмотреть эти процессы достаточно подробно, обратив особое внимание на те их проявления, которые имеют непосредственное отношение к проблеме формирования подземных вод.

Сущность явления

Определения

При температурах выше абсолютного нуля во всех существующих в природе телах происходит непрерывное беспорядочное движение частиц, называемое тепловым движением. Беспорядочность движения является следствием частого столкновения частиц друг с другом так, что путь каждой частицы имеет сложную зигзагообразную форму. Частица, участвующая в таком беспорядочном движении, траекторией не обладает. Это означает, что нельзя предсказать, основываясь на знании направления движения частицы в данный момент времени, направление ее движения в последующий момент. Это означает также, что движение частиц подчиняется лишь статистическим законам теории вероятности.

Такое беспорядочное движение частиц, являющееся неотъемлемым и характерным свойством материи, называют в физических науках диффузией*.

Если количество частиц одного и того же вида в разных частях тела неодинаково, то часть диффундирующих частиц будет заметно перемещаться от мест с повышенной концентрацией частиц к местам с пониженней их концентрацией. Так как движение частиц во всех направлениях равновероятно, то число частиц, выходящих из мест их повышенной концентрации, будет больше числа частиц, в эти места входящих, просто потому, что число частиц в них больше.

Пусть в сечении А имеется больше частиц, чем в сечении Б (рис. 1.1). Тогда от А к Б диффундирует больше молекул, чем от Б к А. Так образуется необратимый макроскопический поток частиц, который называют молекулярной или концентрационной диффузией, а иногда и просто диффузией. Поскольку молекулярная диффузия сопровождается перемещением в пространстве массы, то она представляет собой явление переноса.

Процессы молекулярной диффузии прекращаются при установлении в теле однородного распределения частиц. Но и в отсутствии градиентов концентрации беспорядочное, т. е. диффузионное, блуждание частиц не прекращается. Его называют самодиффузией. Макроскопически оно не проявляется и поэтому не относится к явлениям переноса. Непосредственно самодиффузию в отличие от молекулярной диффузии, наблюдать нельзя. Косвенно же эффект самодиффузии можно обнаружить в смесях изотопов тяжелых элементов с минимальной относительной разницей масс. При этом различие масс играет фактически роль «отметки», позволяющей отличить одни атомы от других. Если атомы какого-либо элемента, например свинца, с массовым числом m_1 поместить в одну часть экспериментальной ячейки, а атомы этого же элемента с массовым числом m_2 и с той же концентрацией поместить в другую часть ячейки, то после удаления диафрагмы S все атомы под влия-

* Этот и другие термины диффузионных процессов, также как большинство научных терминов, однозначного толкования не имеют.

нием самодиффузии в конце концов перемещаются и образуют однородную смесь (рис. 1.2). Понятно, что самодиффузия геологического или геохимического значения иметь не может.

В простейших случаях движущей силой молекулярной диффузии является градиент концентрации. Однако направленная диффузия может наблюдаться и в телах, в которых градиентов концентрации нет, но они подвергаются действию внешних полей, генерирующих в них

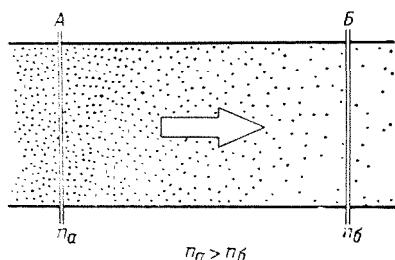


Рис. 1.1. Поток молекулярной диффузии:

n_A и n_B — число частиц в сечениях А и Б;
стрелка — направление диффузии

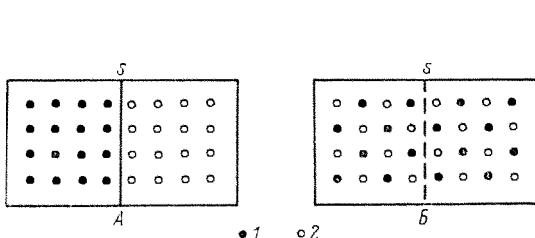


Рис. 1.2. Схема самодиффузии:

1 и 2 — атомы одного и того же химического элемента с массовыми числами m_1 и m_2 ($m_1 \approx m_2$);
А — распределение частиц при $\tau=0$; Б — распределение частиц через время τ ; С — диафрагма

градиенты температуры, давления или электрического потенциала. Под влиянием этих градиентов в телах могут возникать направленные диффузионные потоки частиц, которые называются в зависимости от характера обусловливающих их полей термодиффузиеи, бародиффузиеи и

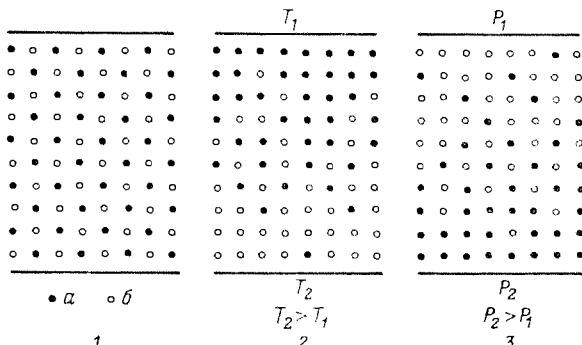


Рис. 1.3. Схема термодиффузии и бародиффузии

распределение частиц: 1) до появления градиента температуры и давления; 2) под влиянием градиента температуры; 3) под влиянием градиента давления:
а) частицы растворенного вещества с массой m ; б) частицы растворителя с массой M ($m > M$)

электродиффузиеи соответственно. Примечательно, что эти виды диффузии ведут к установлению в первоначально однородных смешанных жидкостях и газах градиентов концентрации их компонентов, т. е. сопровождаются некоторым разделением смесей (рис. 1.3).

Все названные выше виды диффузии были определены применительно к покоящимся средам — газообразным, жидким или твердым. Но диффузия происходит и в движущихся средах — газах, жидкостях, расплавах. В этом случае частицы перемещаются в пространстве под влиянием двух совершенно различных механизмов: во-первых, при наличии в движущейся среде разности концентрации возникает молекулярная диффузия; во-вторых, частицы увлекаются средой в процессе ее движения и переносятся вместе с ней, подвергаясь при этом рассеянию. Совокупность обоих процессов именуется конвективной диффузиеи, а при движении жидкостей через пористые среды — фильтрационной диффузиеи. В зарубежной литературе последний процесс называют гидро-

динамической или гидравлической дисперсией. В турбулентных потоках наблюдается турбулентная или вихревая диффузия, которая характеризуется тем, что хаотическое движение имеют не только отдельные частицы, но и капельки, и струи жидкости вместе с заключенными в них частицами.

Конвективная диффузия может быть свободной или естественной и вынужденной. В первом случае движение среды вызывается только различием ее плотности в разных макроскопических ее частях. При вынужденной конвекции перемещение вещества происходит главным образом под воздействием внешних сил, например фильтрационного потенциала.

Все виды конвективной диффузии сопровождаются направленным перемещением вещества и поэтому относятся к явлениям массопереноса. Если скорость последних в покоящихся средах определяется исключительно скоростью диффузии частиц, то в движущихся средах определяющее значение имеет, как правило, скорость движения среды.

Самодиффузия и молекулярная диффузия не являются процессами, проявление которых требует расходования внешней энергии. Конвективная диффузия всегда сопровождается расходованием такой энергии.

Теория

Теоретическое рассмотрение диффузии имеет цель описать закономерности диффузионных процессов посредством математических уравнений и решить последние для различных граничных и начальных условий. Такое рассмотрение может быть чисто феноменологическим или молекулярно-кинетическим.

Феноменологическая теория диффузии, принятая в данной работе*, основана на первом законе Фика и на уравнении неразрывности — одном из фундаментальных соотношений гидродинамики, выражающем закон сохранения масс. Она игнорирует молекулярную структуру вещества, рассматривая его компоненты как взаимнопроникающие континуумы. Теория эта не обеспечивает получения числовых коэффициентов и параметров диффузионных уравнений, поэтому они должны определяться экспериментально. При феноменологическом подходе поведение и свойства изучаемой системы описываются с помощью макроскопически наблюдаемых количественных величин, таких как давление, температура, состав, объем, время.

Диффузионные процессы, как и все природные процессы, протекают в пространстве и во времени. Поэтому теоретическое изучение диффузии сводится к изучению изменения концентрации в пространстве и времени в зависимости от движущих сил диффузионных процессов.

В 1855 г. немецкий ученый Фик опубликовал статью о молекулярной диффузии, которая положила начало всестороннему научному изучению этого всюдного природного явления. В ней он по аналогии с теплопроводностью высказал предположение, что движущей силой молекулярной диффузии является градиент концентрации, а диффузионный поток вещества связан с этим градиентом посредством линейного соотношения:

$$J_x = -D \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (1.1)$$

* Молекулярно-кинетическая теория диффузии в жидкостях пока не достигла стадии, на которой можно получать количественные оценки, исходя из некоторых представлений о молекулярной структуре и процессах в жидкостях, как это имеет место в отношении некоторых газов.

Это уравнение называется первым законом Фика. В нем J_x — диффузионный поток, который в общем случае является векторной величиной, c — концентрация, x — расстояние, D — коэффициент диффузии, смысл которого устанавливается из самого уравнения.

Соотношение (1.1) можно записать также в форме, независимой от определенной системы координат, а именно посредством векторных обозначений. В этом случае:

$$\vec{J} = -D \cdot \nabla c. \quad (1.2)$$

Первый закон Фика можно интерпретировать следующим образом. Если вещество имеет разную концентрацию в разных своих частях, то возникает его диффузионный поток в направлении понижения концентрации (на это указывает отрицательный знак перед градиентом концентрации), который в конечном счете приводит к однородному распределению вещества по всему его объему. Величина потока пропорциональна разнице концентраций, отнесенной к единице длины, причем роль константы пропорциональности выполняет коэффициент диффузии D . Если $\frac{dc}{dx} = 0$, т. е. концентрация вещества постоянна, то диффузионный поток отсутствует.

Первый закон Фика с достаточной точностью выполняется в бинарных смесях с невысокой концентрацией диффундирующего вещества. При более высоких концентрациях последнего и в многокомпонентных смесях роль движущей силы диффузии играет уже не градиент концентрации, а градиент активности. Для этих случаев первый закон Фика записывается в виде:

$$J_i = -D_i \frac{da_i}{dx}, \quad (1.3)$$

где J_i , D_i и a_i — диффузионный поток, коэффициент диффузии и активность i -го компонента смеси.

Выше предполагалось, что диффузия протекает в изотермической среде в отсутствие внешних сил и химических превращений. Но первый закон Фика сохраняет свою силу и в более сложных случаях, если его выразить в обобщенном виде, используя термины химической термодинамики.

Макроскопические процессы переноса массы не наблюдаются только в однофазных или многофазных системах, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, при котором

$$\nabla \mu_1 = \nabla \mu_2 = \dots = 0^*,$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента.

Если это условие не выполняется, то в системе самопроизвольно возникают процессы диффузионного переноса массы, движущей силой которых является градиент химического потенциала. Для i -го химического вида первый закон Фика записывается в виде:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla \mu_i, \quad (1.4)$$

или для одномерного потока:

$$J_x = -D_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx}. \quad (1.5)$$

* Микроскопические флуктуации величин, относящихся к некоторому макроскопическому телу или его отдельной части, происходят непрерывно и в системах, находящихся в термодинамическом равновесии.

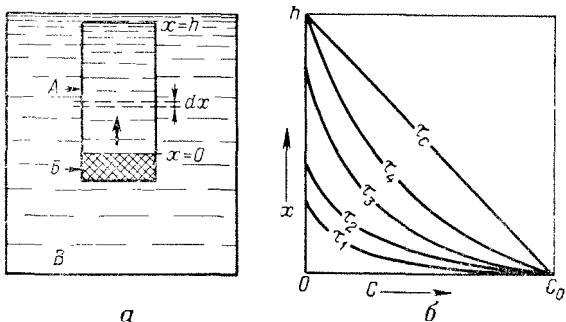
В уравнениях (1.4) и (1.5) градиенты химических потенциалов могут зависеть как от градиентов параметров, описывающих состав системы, так и от градиентов температуры и давления.

Первый закон Фика описывает только стационарную (установившуюся) диффузию, при которой концентрация диффундирующего вещества в любой точке пространства с течением времени не меняется, являясь функцией только пространственных координат. Если изменение концентрации со временем имеет место, то диффузия будет нестационарной (неустановившейся).

Для примера рассмотрим диффузию в сосуде А, на дне которого имеется слой легкорастворимой соли Б и который погружен в сосуд с чистой водой В таким образом, что верхний край сосуда А постоянно находится под тонким слоем проточной чистой воды (рис. 1.4). Начи-

Рис. 1.4. Схема линейной диффузии, нестационарной при $\tau < \tau_c$ и стационарной при $\tau > \tau_c$:

a — геометрическая схема диффузии; *б* — распределение концентрации по высоте сосуда А в зависимости от времени τ



ная с некоторого момента τ , равного нулю, соль будет растворяться и диффундировать снизу вверх. Если ее концентрация на поверхности твердой фазы постоянна и равна c_s , то распределение концентрации диффундирующей соли по высоте сосуда в разные моменты времени $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_c$ схематически можно изобразить так, как показано в правой части рисунка. При значениях $\tau < \tau_c$ распределение соли соответствует нестационарной диффузии, а при $\tau > \tau_c$ — стационарной. В последнем случае из сосуда А в сосуд В выходит постоянное количество соли:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} = -D \cdot \frac{c_s}{h},$$

где J — поток соли через единичное поперечное сечение.

Если сосуд А имеет очень большую высоту, то стационарная диффузия может не проявиться очень длительное время.

Нетрудно заметить, что при стационарной диффузии по схеме рис. 1.4, *a* распределение соли по высоте x описывается уравнением прямой линии:

$$c = c_s \left(1 - \frac{x}{h}\right). \quad (1.6)$$

Чтобы найти распределение концентрации в пространстве и времени при нестационарной диффузии, составим дифференциальное уравнение материального баланса для одномерной диффузии вещества через элементарный слой высотой dx и с единичной площадью, выделенный в сосуде А на высоте x (см. рис. 1.4).

В соответствии с первым законом Фика количество соли, поступающей в слой dx через нижнюю его поверхность, составит:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}.$$

Количество соли, выходящей из слоя dx через верхнюю его поверхность, будет:

$$J = \frac{\partial J}{\partial x} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

Если в слое dx химические реакции диффундирующего вещества не происходят, т. е. в этом слое оно не порождается и не исчезает (условие неразрывности), то изменение концентрации соли в слое dx за единицу времени равно разности потоков, входящего и выходящего:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) известно как второй закон Фика. Оно описывает накопление вещества в любой точке среды как функцию времени. Для элементарного объема оно имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (1.8)$$

или в инвариантной к системе координат форме:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c, \quad (1.9)$$

где div — дивергенция.

Если в дифференциальном объеме взаимодействия диффузионных потоков не происходит, то второй закон Фика можно обобщить на системы с произвольным числом компонентов:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_i^2}, \quad (1.10)$$

где компонент i может принимать значения 0, 1, 2, ..., n .

Если среда, в которой происходит диффузия, не находится в состоянии покоя, то нужно учитывать не только изменение концентрации вследствие диффузии, но и изменение концентрации вследствие конвекции, например, вследствие фильтрационного движения растворителя.

Пусть имеется одномерная система с потоком растворителя (среды) в направлении x . Если v_x — скорость конвекции, c — концентрация растворенного вещества, D — коэффициент диффузии, то изменение концентрации вследствие конвекции в слое dx с единичным поперечным сечением за время $d\tau$ можно представить, учитывая уравнение неразрывности, в виде соотношения:

$$dc = -\frac{1}{dx} [(v \cdot c)_{x+dx} - (v \cdot c)_x] d\tau = -\frac{\partial}{\partial x} (v \cdot c) \cdot d\tau. \quad (1.11)$$

Изменение концентрации в этом слое вследствие диффузии в соответствии с уравнением (1.7) составит

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) d\tau. \quad (1.12)$$

Суммируя уравнения (1.11) и (1.12), получаем уравнение одномерной конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (v \cdot c). \quad (1.13)$$

Если скорость конвекции среды постоянна ($v = \text{const}$), то

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) можно представить в инвариантной к системе координат форме:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c - \vec{v} \cdot \operatorname{grad} c. \quad (1.15)$$

Нетрудно показать, что при диффузии вещества через среду, в которой происходят его химические превращения, изменение концентрации вещества c во времени описывается уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - f(c), \quad (1.16)$$

где первый член отражает изменение концентрации вследствие диффузии, а второй представляет собой закон скорости реакции, обусловливающей изменение концентрации вследствие химических его превращений. В случае реакции первого порядка, когда скорость реакции пропорциональна концентрации только одного из реагирующих веществ:

$$f(c) = \frac{\partial c}{\partial \tau} = -k \cdot c, \quad (1.17)$$

где k — константа скорости реакции, c — концентрация расходующегося в реакции вещества (отсюда знак минус).

Уравнения молекулярной диффузии (1.7—1.10), конвективной диффузии (1.13—1.15) и диффузии, сопряженной с химическими превращениями (1.16), являются основными уравнениями теории массопереноса. Количественные их решения с учетом граничных и начальных условий составляют одну из основных задач этой теории и рассматриваются в ряде монографий (Левич, 1952; Лыков и Михайлов, 1963; Хоблер, 1964; Померанцев, 1965; Спoldинг, 1965 и др.) и во множестве статей. Их решения содержатся также в математических работах, посвященных диффузии (Stefan, 1878, 1879; Jost, 1952; Crank, 1956;) и теплопроводности (Лыков, 1952; Ингерсолл и др., 1959; Карслу и Егер, 1964).

Следует отметить, что теплоперенос и массоперенос описывают одной и той же системой дифференциальных уравнений с частными производными. Это указывает на аналогию данных процессов, причем эта аналогия не является формальной и распространяется также на процессы электропроводности, трения в жидкостях и пр. Во всех случаях уравнения описывают процессы выравнивания, протекающие в системах вследствие их стремления к состоянию термодинамического равновесия (Sommerfeld, 1947).

Решения уравнения молекулярной диффузии

В данном разделе рассматриваются некоторые решения основного уравнения молекулярной диффузии. Для простоты рассматривается одномерная диффузия, когда концентрация является функцией времени и только одной пространственной координаты:

$$c = F(x, \tau); \quad \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.18)$$

Коэффициент диффузии D принимается за величину постоянную, не зависящую от концентрации.

1. Наиболее простое решение получается для стационарной диффузии. В этом случае концентрация диффундирующего вещества от времени τ не зависит, но в разных точках среды изменяется, будучи функцией только координаты x .

Следовательно:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0; \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \text{const}; \quad c = c_0 + ax. \quad (1.19)$$

Градиент концентрации по направлению потока не меняется, а распределение концентрации описывается уравнением прямой линии.

2. На неограниченно длинный столб раствора с концентрацией растворенного вещества c_x поместим неограниченно длинный столб чистого растворителя. Слово неограниченный (или бесконечный) в теории диффузии указывает на то, что в реальной системе, всегда конечной, на некотором расстоянии от источника диффундирующего вещества, разном в разных случаях, никаких изменений вследствие диффузии не происходит. В момент времени $\tau=0$ диафрагма s , разделяющая раствор и чистый растворитель, мгновенно удаляется и начинается молекулярная диффузия растворенного вещества снизу вверх. Если начали отсчета x расположить в месте нахождения диафрагмы (первоначальная граница растворов), то краевые условия можно представить в виде:

$$c = 0 \text{ при } \tau = 0 \text{ и } x > 0;$$

$$c = c_s \text{ при } \tau = 0 \text{ и } x < 0.$$

Интегрирование уравнения диффузии (1.18) при этих условиях дает:

$$c = \frac{c_s}{2} \left[1 - \frac{2}{V\pi} \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda \right], \quad (1.20)$$

где $z = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$.

Интеграл $\frac{2}{V\pi} \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda$ называется интегралом вероятности (Гаусса)^{*} и обычно обозначается символом $\text{erf } z$, причем $\text{erf } z = \frac{2}{V\pi} \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda$. Для краткости вводится также символ $\text{erfc } z$, смысл которого ясен из тождества:

$$\text{erfc } z = 1 - \text{erf } z = 1 - \frac{2}{V\pi} \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda.$$

Числовые значения $\text{erf } z$ или $\text{erfc } z$ табулированы и приводятся в некоторых работах по теории диффузионных процессов. Таблица этих функций имеется в приложении к данной работе.

Характер изменения концентрации c в зависимости от x и τ илюстрируется кривыми, показанными на рис. 1.5. Кривые эти антисимметричны относительно $x=0$, где концентрация всегда равна $\frac{c_s}{2}$, и проходят от $c=c_s$ при $x=-\infty$ до $c=0$ при $x=+\infty$. При $\tau=\infty$ концентрация повсюду одинакова и равна $c_s\sqrt{2}$.

Дифференцируя уравнение (1.20), получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{c_s}{2 V \pi \cdot D \cdot \tau} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}. \quad (1.21)$$

* Чаще интегралом вероятности называют функцию $\Phi(z) = \frac{2}{V\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda$, общепринимую в математических справочниках.

Эта функция является гауссовой функцией распределения случайных величин. Она описывает изменение градиента концентрации в зависимости от времени τ и координаты x . Функция имеет максимум при $x=0$ и симметрична относительно этой точки для всех значений τ . Значение $\frac{dc}{dx}$ в точке максимума:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\max} = -\frac{c_s}{2\sqrt{\pi D \tau}}.$$

Количество растворенного вещества q , прондифундировавшего за время τ через единичную поперечную площадку, находящуюся в плоскости $x=0$, можно определить по уравнению:

$$q = c_s \cdot \sqrt{\frac{D \tau}{\pi}}. \quad (1.22)$$

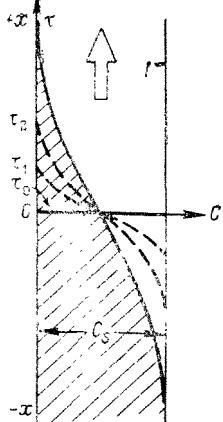


Рис. 1.5. Распределение концентрации в начале процесса и через время τ при диффузии из неограниченного столба раствора с концентрацией c_s в неограниченный столб растворителя:

вертикальная стрелка — направление диффузии

Уравнения (1.20) и (1.22) применимы и к столбам жидкости, имеющим конечную высоту, но только для тех значений времени τ , при которых диффундирующее вещество еще не достигло свободной поверхности растворителя, а изменение концентрации в столбе раствора не распространилось на всю его высоту.

Нередко оказывается полезным решение уравнения (1.18) для диффузии вдоль полуограниченного столба жидкости, на нижнем конце которого ($x=0$) в момент времени $\tau=0$ имелось диффундирующее вещество в количестве M . В этом случае:

$$c = \frac{M}{V\sqrt{\pi D \tau}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}. \quad (1.23)$$

3. Решение уравнения диффузии (1.18) для системы, изображенной на рис. 1.4, при условии, что фронт диффундирующего вещества не достиг верхнего края сосуда А (или, что то же самое, сосуд А имеет неограниченную высоту), должно удовлетворять граничным условиям:

$$c = c_s \text{ при } x=0 \text{ и } \tau > 0;$$

$$c = c_0 \text{ при } 0 < x < \infty \text{ и } \tau = 0.$$

В этом случае диффузия растворенного вещества происходит также в одном направлении, но концентрация его в питающей среде, в отличие от выше рассмотренной системы, остается в процессе диффузии неизменной и равной c_s .

Решение имеет вид:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right). \quad (1.24)$$

Распределение концентрации диффундирующего вещества в зависимости от безразмерной величины $\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$ показано на рис. 1.6. Среднее значение концентрации $c(x, \tau)$ находится в точке, в которой $\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} = 0,4769$, а τ приближенно равно $\frac{x^2}{D}$.

Глубину проникновения диффундирующего вещества за время τ можно оценить по уравнению (1.24). Интеграл вероятности $\operatorname{erf} z$ при

значении аргумента $z \approx 2,0$ равен 0,99. Следовательно, глубина проникновения h приближенно составит:

$$h \approx 4\sqrt{D\tau}. \quad (1.25)$$

Этот результат полезен в тех случаях, когда нужно оценить распределение концентрации диффундирующего вещества в среде с конечной длиной l . Если $l > h$, то для оценки можно использовать уравнение (1.24), а если $l \approx h$, то следует взять другие решения основного уравнения диффузии.

Количество вещества q , которое про-диффундировало через единичную площа-ку, находящуюся в плоскости $x=0$, за вре-мя τ составит:

$$q = (c_s - c_0) \cdot 2 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}. \quad (1.26)$$

4. Диффузия происходит в системе, представленной на рис. 1.7. Сосуд А высотой h заполнен раствором с концентрацией растворенного вещества c_s . Слой соли на его дне отсутствует, что отличает эту си-стему от системы на рис. 1.4. Верхний край сосуда все время находится в соприкосно-вении с проточной чистой водой. Раство-ренное вещество диффундирует из сосуда А в сосуд Б, начиная с момента времени $\tau=0$. Границы условия процесса:

$$c = c_s \text{ при } 0 < x < h \text{ и } \tau = 0;$$

$$c = 0 \text{ при } x = h \text{ и } \tau \geq 0;$$

$$(\partial c / \partial x) = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и } \tau \geq 0.$$

Последнее условие означает, что вещество через нижнюю границу сосуда А не поступает, а на диффузию расходуется толь-ко вещество, содержащееся в сосуде и имеющее первоначально концентрацию c_s .

Решение уравнения диффузии (1.18), удовлетворяющее всем граничным услови-ям процесса, обычно записывают в форме рядов Фурье:

$$c = \frac{4c_s}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \cdot e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\right)^2 D\tau} \cdot \cos \frac{2n-1}{2h} \pi x. \quad (1.27)$$

Функция (1.27) характеризует распределение концентрации диф-фундирующего вещества в зависимости от времени τ и высоты над дном сосуда x . Она состоит из произведения двух функций: экспоненциаль-ной, учитывающей изменение концентрации во времени, и тригономет-рической, характеризующей изменение концентрации по высоте со-суда А.

Величину $\frac{D\tau}{h^2}$, входящую в показатель экспоненциальной функ-ции, называют критерием Фурье и обозначают символом F_0 ($F_0 = \frac{D\tau}{h^2}$). По смыслу критерий F_0 представляет безразмерное время.

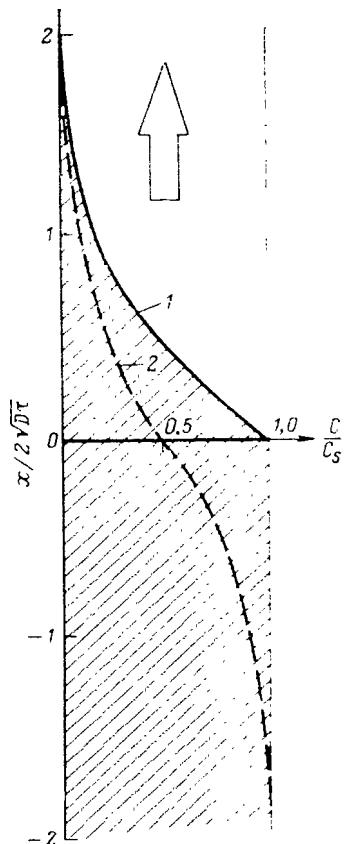


Рис. 1.6. Распределение кон-центрации диффундирующе-го вещества:

1) при диффузии в неограничен-ный столб жидкости из слоя раствора с концентрацией в плоскости $x=0$, равной c_s , и не-изменной при всех t ; 2) при диффузии из одного неограниченного столба жидкости в дру-гой;

вертикальная стрелка — направ-ление диффузии

По математическим исследованиям А. В. Лыкова (1952), решение в форме Фурье (уравнение 1.27) удобно использовать при больших значениях критерия F_0 , причем большими считаются величины $F_0 > 0,08$. Можно, разумеется, использовать и уравнение (1.27), но в этом случае нужно брать большое число членов ряда. При величинах $F_0 > 0,4$ следует проводить вычисления по уравнению (1.27), ограничившись при этом одним первым членом ряда.

При малых значениях F_0 ($\leq 0,08$) для вычислений удобнее решение в форме Лапласа, представляющее комбинацию функций $\text{erf } z$ или $\text{erfc } z$. В этом случае распределение концентрации характеризуется уравнением:

$$c = c_s \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left[\text{erfc} \frac{(2n-1) - \frac{x}{h}}{2 \sqrt{\frac{D\tau}{h^2}}} + \text{erfc} \frac{(2n-1) + \frac{x}{h}}{2 \sqrt{\frac{D\tau}{h^2}}} \right] \right\}. \quad (1.28)$$

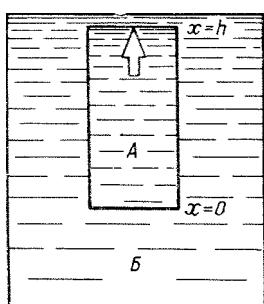


Рис. 1.7. Схема линейной (одномерной) диффузии из раствора (сосуд А) в чистую воду (сосуд Б): вертикальная стрелка — направление диффузии

При малых значениях F_0 все члены ряда исчезающие малы, за исключением первого.

Распределение концентрации диффундирующего вещества по высоте сосуда А в зависимости от времени показано на рис. 1.8. Из него видно, что концентрация заметно уменьшается, начиная с $F_0 > 0,06$. Диффузионный процесс практически замирает при $F_0 > 1,5$.

Приведенные четыре решения второго закона Фика далеко не исчерпывают всего возможного разнообразия граничных и начальных условий диффузионных процессов, но вполне точно характеризуют математическую форму этих решений и направление изменения концентрации диффундирующего вещества в типичных граничных условиях.

Диффузия в растворах электролитов

До сих пор мы обсуждали процессы диффузии, не проводя различия между ионными и неионными растворами. Рассматриваемые в целом и те и другие растворы являются электрически нейтральными, но ионные растворы содержат электрически заряженные частицы. Поскольку подземные воды являются всегда ионными растворами, то необходимо специально охарактеризовать поведение ионов в процессах диффузии. Электронейтральность растворов эмпирически и теоретически строго обоснована и имеет очень важное значение при описании макроскопического поведения растворов электролитов.

Математическое условие электронейтральности выражается в форме:

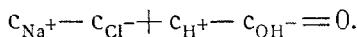
$$\sum_{i=1}^n z_i F \cdot c_i = 0,$$

или

$$\sum_{i=1}^n z_i \cdot c_i = 0, \quad (1.29)$$

где z_i — заряд иона i -го вида, c_i — концентрация ионов i -го вида, F — фарадей, равный 96 500 кулонов на эквивалент.

Например, для водного раствора хлористого натрия это условие, исходя из уравнения (1.29), следует записать в виде:



Условие электронейтральности не позволяет считать все члены этого уравнения независимыми и требует, чтобы в макроскопическом движении принимали участие молекулы или электрически нейтральные ионные пары.

Это требование возникает в связи с тем, что электростатическая энергия, необходимая для макроскопического разделения зарядов, значительно превышает не только энергию, фиксируемую в природных системах, но и энергию, обычно используемую в лабораторной практике.

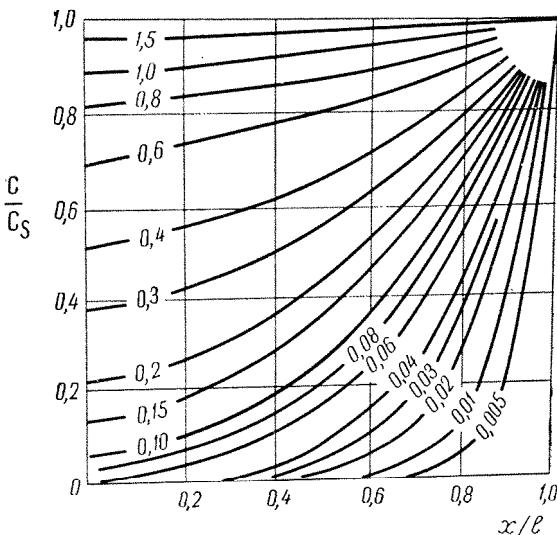


Рис. 1.8. Распределение концентрации в различные моменты времени в слое l (по Карслоу Г. и Егер Д., 1964):

числа на кривых — значения критерия $F_0 = \frac{D\tau}{l^2}$

Из электростатической теории следует, что сила взаимодействия между двумя точечными зарядами $z_1\epsilon$ и $z_2\epsilon$, находящимися в вакууме на расстоянии r , выражается соотношением:

$$F(r) = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \epsilon^2}{r^2}, \quad (1.30)$$

где z_1 и z_2 — заряд (валентность иона), ϵ — единица атомного заряда (равная $4.80 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц).

Чтобы удалить заряды друг от друга на бесконечно большое расстояние, нужно затратить энергию:

$$U(r) = \int_r^\infty F(r) \cdot dr = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \epsilon^2}{r}. \quad (1.31)$$

Напряженность электрического поля вблизи точечного заряда ze равна:

$$E(r) = \frac{z \cdot \epsilon}{r^2}. \quad (1.32)$$

Электростатический потенциал поля, создаваемого зарядом ze на расстоянии r от него, составляет:

$$\varphi(r) = \frac{z \cdot \epsilon}{r}. \quad (1.33)$$

Величина $\phi(r)$ представляет собой потенциальную энергию единичного заряда.

В случае одновалентных ионов $|z_1|=|z_2|=1$, удаленных на расстояние 5 \AA , сила $F(r)=9,2 \cdot 10^{-5}$ дин, энергия $U(r)=66$ ккал/моль, напряженность поля $E(r)=5,75 \cdot 10^7$ вольт/см, а потенциал $\phi(r)=2,88$ вольт. Числа эти значительно возрастают для ионов с более высокой валентностью.

Если ионы находятся в воде, то указанные выше числа для вакуума уменьшаются пропорционально величине диэлектрической проницаемости воды, которая, например, при температуре 25°C равна 78,5. Соответственно получим для $r=5\text{ \AA}$: $F(r)=1,2 \cdot 10^{-7}$ дин, $U(r)=0,83$ ккал/моль, $E(r)=7,2 \cdot 10^5$ вольт/см, $\phi(r)=0,037$ вольт.

Средняя кинетическая энергия теплового движения частиц раствора в первом приближении равна kT , где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура. При температуре 25°C $k \cdot T=4,12 \cdot 10^{-14}$ эрг, или $9,84 \cdot 10^{-25}$ ккал. Очевидно, что в растворах kT столь мало по сравнению с $U(r)$, что тепловая энергия в седиментационных бассейнах не может явиться причиной разделной диффузии ионов.

В земной коре всегда существуют естественные электрические поля, причинно связанные с электрокинетическими и диффузионными явлениями (Альпин, 1966). Градиенты разности потенциалов таких полей составляют в среднем доли милливольта на метр (Сорокин, Урысон и др., 1950). Вблизи сульфидных залежей они увеличиваются до одного милливольта на метр. Незначительное их увеличение наблюдается также на участках неглубокого залегания кристаллических пород под чехлом осадочных отложений.

Диффузионные потенциалы, возникающие на границе двух свободных растворов электролитов различной концентрации или различного состава вследствие разной подвижности ионов разного вида, измеряются величинами порядка тысячных долей вольта.

Работа сил электрического поля на расстоянии r равна:

$$A(r)=e(\varphi_1 - \varphi_2),$$

где e — величина заряда, φ_1 и φ_2 — электростатические потенциалы в точках 1 и 2, отстоящих на расстоянии r .

Работа сил естественных электрических полей по переносу единичного заряда $e=z \cdot e=4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц на расстояние $r=5\text{ \AA}$ при величине $\Delta\varphi=1$ милливольт на метр равна: $A(r)=4,8 \times 10^{-10} \cdot 1,65 \cdot 10^{-15}$ эрг = $7,9 \cdot 10^{-25}$ эрг или, что то же самое, $0,475$ эрг/моль = $=1,1 \cdot 10^{-11}$ ккал/моль. Это число пренебрежимо мало по сравнению с величиной энергии $U(r)$, которая необходима для удаления зарядов друг от друга на расстояние $r=5\text{ \AA}$ [$U(r)=0,83$ ккал/моль]. Следовательно, естественные электрические поля не могут по своей малости вызвать разделение ионов и соответственно разделную их диффузию. Если бы разделенная диффузия ионов имела место, то природные растворы были бы электрически заряжены, а напряженность соответствующих электрических полей измерялась бы числами, природным раствором совсем не свойственными и получаемыми только в лабораторных условиях.

Таким образом, в природных растворах электролитов диффузионно могут перемещаться только электрически нейтральные частицы — молекулы или ионные пары. В последнем случае взаимодействующие ионы могут находиться в тесном контакте или могут быть разделены молекулой растворителя.

Сделанный вывод о диффузии в природных растворах электрически нейтральных частиц можно также обосновать, исходя из свойств химического потенциала в растворах электролитов (Katchalsky and Currin, 1965).

В растворах неэлектролитов величина химического потенциала i -го растворенного компонента равна:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i, \quad (1.34)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента, a_i — его активность, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Изменение внутренней энергии системы при изменении в ней числа молей ее компонентов характеризуется уравнением:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i, \quad (1.35)$$

где n_i — число молей компонента i ; p , V и S — давление, объем и энтропия системы.

Если в рассматриваемой системе появляется электростатический потенциал φ , как это имеет место в ионных растворах, то величина химического потенциала изменится на величину $z_i \cdot F \cdot \varphi$, где z_i — валентность i -го ионного компонента, F — число Фарадея. Сумму $\mu_i + z_i F \cdot \varphi$ называют электрохимическим потенциалом i -го компонента и обозначают символом $\tilde{\mu}_i$:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi. \quad (1.36)$$

Для этого случая уравнение (1.35) следует переписать в виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^n (\mu_i + z_i F \varphi) \cdot dn_i = \\ &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \tilde{\mu}_i \cdot dn_i. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Это уравнение фиксирует тот факт, что работа, выполняемая при изменении в ионной системе числа молей компонента i , слагается из двух частей: химического члена $\mu_i dn_i$ и электрического члена $z_i F \varphi \cdot dn_i$. Экспериментально может быть определена только их сумма.

Рассмотрим возможные изменения уравнения (1.37), вытекающие из требования электрической нейтральности растворов. С этой целью удобно рассмотреть конкретный случай, так как обобщение выводов из него затруднений не представляет.

Пусть водный раствор содержит n_1 молей хлористого натрия и n_2 молей хлористого кальция. Повышение концентрации каждой соли на dn_1 и dn_2 соответственно вызовет следующие изменения концентрации слагающих их ионов:

$$dn_{\text{Na}} = dn_1, \quad dn_{\text{Ca}} = dn_2, \quad dn_{\text{Cl}} = dn_1 + dn_2.$$

Вводя эти обозначения в уравнение (1.37), получим:

$$dU = TdS - pdV + \tilde{\mu}_{\text{Na}} dn_{\text{Na}} + \tilde{\mu}_{\text{Ca}} \cdot dn_{\text{Ca}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}} \cdot dn_{\text{Cl}},$$

или

$$dU = TdS - pdV + (\tilde{\mu}_{\text{Na}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}}) \cdot dn_1 + (\tilde{\mu}_{\text{Ca}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}}) \cdot dn_2. \quad (1.38)$$

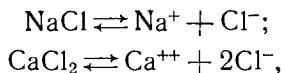
Переменные в скобках этого уравнения представляют собой изменение концентрации нейтральных солей, хлористого натрия и хлористого кальция. Кроме того, соответствующие химические потенциалы представляют собой электронейтральные комбинации:

$$\tilde{\mu}_{\text{Na}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}} = \mu_{\text{Na}} + F \varphi + \mu_{\text{Cl}} - F \varphi = \mu_{\text{Na}} + \mu_{\text{Cl}} \quad (1.39)$$

и

$$\tilde{\mu}_{\text{Ca}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}} = \mu_{\text{Ca}} + 2 \cdot F \varphi + 2\mu_{\text{Cl}} - 2 \cdot F \varphi = \mu_{\text{Ca}} + \mu_{\text{Cl}}. \quad (1.39a)$$

Физический смысл этих комбинаций очевиден из следующих уравнений диссоциации солей:



которые термодинамически записываются в виде:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \tilde{\mu}_{\text{Na}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}};$$

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \tilde{\mu}_{\text{Ca}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}}. \quad (1.40)$$

Таким образом, уравнение (1.38) можно переписать через электрически нейтральные компоненты:

$$dU = TdS - pdV + \mu_{\text{NaCl}} dn_1 + \mu_{\text{CaCl}_2} \cdot dn_2. \quad (1.41)$$

Из этого уравнения, которое можно непосредственно обобщить на произвольное число ионных компонентов растворов, следует вывод: в отсутствие электрического тока состав растворов электролитов можно изменить только путем прибавления электрически нейтральных частиц. Это означает, что в растворах электролитов могут диффундировать только электрически нейтральные частицы и что диффузия в ионных и неионных растворах описывается одной и той же системой уравнений, которые не включают членов, зависящих от электростатических полей.

Следует отметить, что в растворах электролитов при отсутствии электрического тока не может происходить разделная диффузия ионов и недиссоциированных молекул. Если бы молекулы в процессе диффузии обгоняли ионы, то они сразу же бы подвергались диссоциации до установления равновесного соотношения ионов и недиссоциированных молекул, свойственного всему объему раствора. Так как процесс диссоциации протекает очень быстро сравнительно с диффузией, то такой предпочтительный диффузионный перенос молекул не может иметь места. Если бы недиссоциированные молекулы отставали от ионов, то вследствие тех же причин за счет ионов немедленно создавались бы нейтральные молекулы. Скорость диффузии нейтральных частиц должна быть, таким образом, во всех случаях равна скорости движения ионов (Хаазе, 1967).

ЛИТЕРАТУРА

- Альпин Л. М. Теория поля. Изд-во «Недра», 1966.
 Бенсон С. Основы химической кинетики. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1964.
 Виноградов А. П. Образование океана. Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 4.
 Затенецкая Н. П. Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. Изд-во АН СССР, 1963.
 Ингерсолл Л. Р., Зобель О. Дж., Ингерсолл А. К. Теплопроводность, ее применение в технике и геологии. Перев. с англ. Госгеолтехиздат, 1959.
 Карслу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Перев. с англ. Изд-во «Наука», 1964.
 Ле Клер А. Д. Диффузия в металлах. В сб. «Успехи физики металлов», 1956.
 Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1952.
 Лыков А. В. Теория теплопроводности. Гостехиздат, 1952.
 Лыков А. В. и Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. Госэнергоиздат, 1963.
 Огильви Н. А. Некоторые вопросы теории гидрогеохимических полей. В сб. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», № 18. Госгеолтехиздат, 1959.
 Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов. Тр. Лаборат. гидрогеол. пробл., т. III. Изд-во АН СССР, 1948.
 Померанцев А. А. Курс лекций по теории тепломассообмена. Изд-во «Высшая школа», 1965.
 Поступолов Г. Л. О типах и механизмах метасоматоза (к молекулярной теории метасоматоза). «Геология и геофизика», № 11, 1966.

Приклонский В. А., Горькова И. М., Окнина Н. А., Рeutова Н. С., Чепик В. Ф. Инженерно-геологические особенности хвальинских глинистых пород в связи с условиями их формирования. Изд-во АН СССР, 1956.

Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. В сб. «Проблемы гидрогеологии». Госгеотехиздат, 1960.

Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах. В сб. «Гидрохимические материалы». Изд-во АН СССР, 1963.

Смирнов С. И. О возрасте крупных линз пресных вод Туркмении. «Докл. АН СССР», т. 162, № 3, 1965.

Смирнов С. И. О происхождении солености грунтовых вод Центральных Каракумов. «Докл. АН СССР», т. 167, № 2, 1966.

Смирнов С. И. Геохимическая история седиментационных вод морского генезиса. «Сов. геол.», № 11, 1968.

Соколов В. А. Прямые геохимические методы поисков нефти. Гостоптехиздат, 1947.

Сорокин Л. В., Урысон В. С., Рябинкин Л. А., Долицкий В. А. Курс геофизических методов разведки нефтяных месторождений. Гостоптехиздат, 1950.

Спэлдинг Д. Б. Конвективный массоперенос. Перев. с англ. Изд-во «Энергия», 1965.

Физический энциклопедический словарь. Т. 1—5. «Советская энциклопедия», 1960—1966.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Перев. с немецк. Изд-во «Мир», 1967.

Хоблер Т. Массопередача и абсорбция. Перев. с польского. Изд-во «Химия», 1964.

Bird R. B. Theory of diffusion. В кн.: «Advances in Chemical Engineering», New York, 1956.

Bowen N. L. Diffusion in silicate melts. Journ. Geol., v. 29, 1921.

Bredheoeft J. D., Llyth C. R., White W. A. and Maxey G. B. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations. Bull. Amer. Ass. Petroil. Geol., v. 47, N 2, 1963.

Buggie J. A. W. The geological importance of diffusion in the solid state. Oslo, 1946.

Crank J. The mathematics of diffusion. London, 1956.

Diffusion. «Encyclopedia Britannica». v. 7, 1963.

Duffel S. Diffusion and its relation to ore deposits. Econ. Geol., v. 32, No. 4, 1937.

Garrels R. M., Degeruyer R. M. and Howland A. L. Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 60, No. 12, p. I, 1949.

Guggenheim E. A. Thermodynamics. 3 Aufl. Amsterdam, 1957.

Horton C. W. Salt diffusion in Woodbine sand waters, East Texas. Bull. Amer. Ass. Petroil. Geol., v. 28, No. 11, 1944.

Jagitsch R. Geological diffusions in solid phases. Nature, v. 164, 1949.

Jagitsch R. Geological diffusion in crystalline phases. В кн.: «Proceedings of the International symposium on reactivity of Solids». 1952, Gothenberg, Pt. 1, 1954.

Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases. New York, 1952.

Katchalsky A., Curran P. F. Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Cambridge, 1965.

Lotze F. Steinsalz und Kalisalz. I. Berlin, 1957.

Russell W. L. Subsurface concentration of chloride brines. Bull. Amer. Ass. Petroil. Geol., v. 17, No. 10, 1933.

Sommerfeld A. Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. 6, Leipzig, 1947.

Volker A. Source of brackish ground water in pleistocene formations beneath the Dutch Polderland. Econ. Geol., v. 56, No. 6, 1961.

Whitman A. R. Diffusion in ore genesis. Econ. Geol., v. 23, 1928.

Глава II

КОЭФФИЦИЕНТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФФУЗИИ

Физический смысл

Виды

Если концентрация частиц одного и того же химического вида i различна в разных местах какой-либо среды, например раствора, то частицы вследствие беспорядочного теплового движения будут спон-

тально перемещаться из мест их большей концентрации в места меньшей концентрации до тех пор, пока она не станет одинаковой по всему объему среды.

Это стремление частиц к состоянию равновесия учитывает первый закон Фика, связывающий направленный поток частиц с градиентом концентрации:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (\text{см. 1.1})$$

где J_i — диффузионный поток частиц i -го вида через единичную площадку, D_i — их коэффициент диффузии, c_i — их концентрация, x — линейная координата в направлении диффузии.

Поток J_i можно определить как весовое количество вещества, проходящее вследствие диффузии через единичную площадку или как число молекул этого вещества, или с использованием какой-либо другой величины. При этом концентрацию c_i нужно определять аналогичным образом, т. е. как весовое количество или как число молекул вещества в единичном объеме. В этом случае коэффициент диффузии не будет зависеть от способа определения потока и концентрации.

Пусть в уравнении (1.1) градиент концентрации $\frac{dc_i}{dx}$ равен единице. Тогда $J_i = |D_i|$ и, следовательно, коэффициент диффузии будет представлять собой поток частиц через единичную площадку в единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. Если поток J_i измерять числом частиц, проходящих в 1 сек через площадку 1 см², то концентрацию следует выразить через число частиц в 1 см³. В этом случае:

$$|J_i| = \frac{1}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}; \quad |c_i| = \frac{1}{\text{см}^3}; \quad |x| = \text{см}.$$

Сравнивая размерности величин, стоящих в левой и правой частях равенства (1.1), найдем размерность D :

$$|D| = \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}.$$

Эта размерность D используется наиболее часто, но иногда выражается в см²/сутки, м²/сутки и т. п.

Из уравнения (1.1) нетрудно заметить, что при прочих равных условиях диффузионный поток вещества J_i тем больше, чем больше коэффициент диффузии D_i , т. е. последний является кинетической константой диффузионных процессов. Однако, как уже отмечалось, D , играя роль кинетического фактора, является константой только в очень разбавленных растворах и при самодиффузии. В реальных же растворах оно может рассматриваться как константа только приближенно.

Числовая величина коэффициента диффузии зависит от фазового состояния и природы диффузионной среды, природы и концентрации дифундирующего вещества, природы и концентрации других присутствующих в системе веществ, температуры и давления.

В случае диффузии в бинарных смесях неполярных газов коэффициент диффузии можно предсказать на основе молекулярно-кинетической теории газов с ошибкой, не превышающей 5 %. Во всех других случаях достаточно достоверные значения коэффициентов диффузии получаются пока только экспериментально. Эти коэффициенты диффузии как величины эмпирические заключают в себе в обобщенном виде всю информацию о воздействующих на них факторах и поэтому являются эффективными коэффициентами диффузии.

В зависимости от принятой экспериментальной схемы различают интегральные и дифференциальные коэффициенты диффузии.

Интегральные коэффициенты диффузии — это коэффициенты, получаемые в результате измерения концентрации до и после эксперимента. Такая методика позволяет получить только усредненные коэффициенты диффузии, так как при их вычислении предполагается, что числовая величина коэффициентов диффузии в ходе экспериментов остается постоянной, т. е. от концентраций не зависит.

Дифференциальные коэффициенты диффузии — это коэффициенты диффузии при нулевой разности концентраций. Их вычисляют, экстраполируя ряд интегральных измерений до разности концентраций, равной нулю. Измерить их экспериментально невозможно, но они полезны при теоретическом рассмотрении диффузии и в тех случаях, когда нужно сравнить данные различных исследователей, устранив при этом влияние экспериментальных условий.

Дифференциальный коэффициент диффузии D и интегральный коэффициент диффузии \bar{D} связаны зависимостью:

$$\bar{D} = \frac{1}{c_1 - c_2} \int_{c_1}^{c_2} D \cdot dc,$$

где c — концентрация диффундирующего вещества в двух сечениях.

Если в заданных пределах варьирования концентрации дифференциальный коэффициент диффузии изменяется в зависимости от концентрации линейно, то экспериментальный коэффициент диффузии в точности равен дифференциальному коэффициенту диффузии, вычисленному для концентрации, средней между заданными начальными концентрациями.

Коэффициенты самодиффузии измеряют, наблюдая диффузию изотопов в условиях, когда коэффициенты диффузии не зависят от изотопного состава, т. е. при малой относительной разнице массовых чисел изотопов.

При бесконечном разбавлении растворов все три коэффициента диффузии имеют очень близкие числовые значения. В разбавленных растворах их значения различаются относительно мало, а в более концентрированных растворах различие может быть существенным. По экспериментальным данным И. Е. Старика и др. (1964), разница интегрального и дифференциального коэффициентов диффузии практически не обнаруживается при концентрации растворенного вещества меньше 10^{-5} г-ион/л. В общем случае связь между коэффициентом самодиффузии D^* в среде с постоянным химическим составом и коэффициентом молекулярной диффузии D в среде с одинаковым изотопным составом, но с переменным химическим составом характеризуется уравнением:

$$D = D^* \frac{\partial \ln a}{\partial \ln n},$$

где a и n — термодинамическая активность и молярная доля данного компонента.

Когда изучается диффузия в двухкомпонентных системах, то первый закон Фика для растворенного вещества и растворителя можно соответственно представить уравнениями:

$$J_s = -D_s \frac{\partial c_s}{\partial x} \quad \text{и} \quad J_w = -D_w \frac{\partial c_w}{\partial x}, \quad (2.1)$$

где J_s , D_s и c_s — диффузионный поток, коэффициент диффузии и концентрация растворенного вещества, а J_w , D_w , c_w — диффузионный поток, коэффициент диффузии и концентрация растворителя *.

Если объем системы в процессе диффузии не меняется, то объем растворенного вещества, диффундирующего из раствора в растворитель, и объем растворителя, диффундирующего в раствор, должны быть равны:

$$\bar{v}_w \cdot J_w + \bar{v}_s \cdot J_s = 0, \quad (2.2)$$

где \bar{v}_w и \bar{v}_s — парциальные удельные объемы растворителя и растворенного вещества (cm^3/g).

Подставляя уравнение (2.1) в уравнение (2.2), получим

$$\bar{v}_w \cdot D_w \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} + \bar{v}_s \cdot D_s \cdot \frac{\partial c_s}{\partial x} = 0. \quad (2.3)$$

Объем растворителя в единице объема раствора равен $\bar{v}_w \cdot c_w$, а растворенного вещества $\bar{v}_s \cdot c_s$, следовательно,

$$\bar{v}_w \cdot c_w + \bar{v}_s \cdot c_s = 1. \quad (2.4)$$

Дифференцируя уравнение (2.4) по x , получим:

$$\bar{v}_w \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} + \bar{v}_s \cdot \frac{\partial c_s}{\partial x} = 0, \quad (2.5)$$

поскольку парциальный объем \bar{v}_i от концентрации, а следовательно, и от x не зависит вследствие постоянства объема системы.

Подставляя уравнение (2.5) в уравнение (2.3), получаем:

$$D_w \equiv D_s. \quad (2.6)$$

Таким образом, если в процессе диффузии объем двухкомпонентной системы не изменяется, то коэффициенты диффузии обоих компонентов равны между собой, а процесс диффузии в системе можно описать посредством только одного коэффициента диффузии, который может варьироваться в зависимости от состава системы. Этот коэффициент диффузии называют коэффициентом взаимной диффузии.

Если молекулы растворителя и растворенного вещества по массе и размерам идентичны, то скорости их диффузионного переноса через некоторое фиксированное сечение в системе будут равными и противоположными. Если массы и размеры молекул обоих компонентов не идентичны, то скорость диффузионного переноса растворенного вещества через фиксированное сечение будет больше или меньше скорости диффузионного переноса растворителя. Вследствие этого в районе раствора, доля которого в объемной скорости переноса (последняя равна $D \cdot v \cdot \frac{dc}{dx}$) является наименьшей, будет генерироваться гидростатическое давление. Это давление снижается за счет компенсационного потока массы раствора. Существующие методы определения коэффициентов диффузии не позволяют отдельно учесть эти потоки массы, вследствие чего они всегда входят в экспериментально установленную величину коэффициента диффузии D .

* Иногда этот поток растворителя называют осмотическим, особенно при изучении диффузии в пористых средах. Реально молекулярная диффузия растворителя наблюдается во всех средах с градиентами концентрации; с мембранными эффектами она причинно не связана и поэтому осмотического характера не имеет.

Числовые значения коэффициентов диффузии в газах, жидкостях и твердых телах

В таблицах 1—3 приведены экспериментальные значения коэффициентов диффузии в газах, воде, органических жидкостях, расплавленных солях и металлах, в твердых тела — металлах, солях и минералах.

Таблица 1

Экспериментальные коэффициенты диффузии в бинарных газовых смесях при давлении 1 атм*

Смесь газов	t° , С	D , $\text{см}^2/\text{сек}$	Смесь газов	t° , С	D , $\text{см}^2/\text{сек}$
Водяной пар — воздух .	25	0,260	Гелий — двуокись углерода	Около 25	0,600
Водяной пар — кислород	25	0,27	Аргон — водород	20	0,772
Водяной пар — метан	Около 25	0,251	Воздух — бензол	20	0,090
Воздух — двуокись углерода	20	0,151	Двуокись углерода — метиловый спирт . . .	20	0,0996

Эти данные показывают, что на величине коэффициентов диффузии очень резко оказывается фазовое состояние системы, в которой происходит диффузия. В самом деле, коэффициенты диффузии в смесях газов имеют порядок величины $n \cdot (10^{-1} - 10^{-2}) \text{ см}^2/\text{сек}$, в жидкостях (в воде, органических жидкостях, расплавленных солях и металлах, ртути) $n \cdot (10^{-5} - 10^{-6}) \text{ см}^2/\text{сек}$, в твердых тела $n \cdot (10^{-8} - 10^{-50}) \text{ см}^2/\text{сек}$. В последнем случае коэффициенты диффузии выше $n \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ при нормальной температуре свойственны только диффундирующем газам.

Причина столь сильного влияния фазового состояния среды на скорость диффузии заключается в различной молекулярной структуре фаз и особенностях теплового движения слагающих их частиц.

Газы представляют собой совершенно аморфную изотропную фазу, состоящую из электрически нейтральных частиц-молекул, которые непрерывно и хаотически перемещаются. При обычных условиях молекулы занимают меньше 1% всего объема газовой фазы, а большая часть объема последней — это свободное пространство. Плотность фазы поэтому очень мала, а молекулы находятся сравнительно далеко друг от друга и движутся как свободные, почти не взаимодействующие друг с другом. Они вступают во взаимодействие лишь в короткие промежутки времени, в момент взаимного столкновения. В нормальных условиях каждая молекула сталкивается с другими молекулами около 10^9 раз в секунду. Длина свободного пробега молекулы в воздухе при 0°C , т. е. длина пути между двумя последовательными ее столкновениями имеет порядок 10^{-5} см , а длительность близкого соприкосновения молекул в момент их столкновения оценивается числом порядка 10^{-13} сек .

Естественно, что при столь малой длительности взаимодействия молекул газа и очень высокой интенсивности теплового их движения выравнивание концентраций должно происходить очень быстро, чему и соответствуют высокие значения коэффициентов диффузии в газах. Однако скорость направленного диффузионного перемещения молекул и в этом случае очень мала по сравнению со скоростью молекул вследствие теплового их движения. Так, например, в воздухе при нормальных условиях скорость теплового движения молекул составляет $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{сек}$, а скорость их направленного диффузионного перемещения всего только $\sim 0,5 \text{ см}/\text{сек}$ (Ландау, Ахиезер, Лившиц, 1965).

* Выборочные данные из «Справочника химика», т. III, 1964.

Таблица 2

Экспериментальные коэффициенты диффузии и самодиффузии*
в жидкостях и расплавах

Диффундирует	Диффузионная среда	$t^\circ, \text{ С}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	Источник
N_2	Вода	22	2,02	
H_2	"	25	3,36	
CO_2	"	18	1,71	
O_2	"	25	2,60	
Этан	"	29,9	1,59	
Пропан	"	29,9	1,28	
н — Бутан	"	29,9	1,03	
NaCl	"	18,5	1,25	
KCl	"	18,5	1,348	
LiCl	"	14	1,02	
HCl	"	10	1,77	
KNO_3	"	18	1,25	
KBr	"	10	1,13	
KI	"	10	1,117	
LiBr	"	10	0,80	
Na_2CO_3	"	10	0,39	
MgSO_4	"	15,5	0,461	
ZnSO_4	"	19,5	0,36	
CuSO_4	"	17	0,45	
K_2SO_4	"	20	1,00	
CaCl_2	"	10	0,787	
CeCl_3	"	20	0,463*	
CO_2	"	25	1,94*	
HCO_3^-	"	25	1,09*	
CO_3^{2-}	"	25	0,804*	
Дейтерий	"	25	2,34*	
Тритий	"	25	2,44*	
Cl^-	"	18	1,47*	
Na^+	"	18	0,977*	
K^+	"	18	1,450*	
Ca^{2+}	"	18	0,573*	
SO_4^{2-}	"	18	0,764*	
NO_3^-	"	18	1,385*	
Глюкоза	"	18	1,5	
Метанол	"	18	0,5	
Йод	CCl_4	20	1,2	
Этанол	Вода	25	1,13	
Хлорбензол	Бромбензол	10	1,007	
Вода	н — Бутанол	30	1,24	
Уксусная кислота	Бензол	15	1,92	
Pb^{2+}	NaCl (808)**	830	4,22	
Pb^{2+}	KCl (772)	811	3,33	
Pb^{2+}	$\text{NaCl} + \text{KCl}$	695	3,05	
AgNO_3	KNO_3 (337)	360	4,3	
TeBr	KI (723)	770	1,4	
Mg	Al (660)	700	7,7	
Si	Fe (1430)	1480	2,4	
Au	Pb (327)	500	3,7	
Ag	Sn (232)	500	4,8	
Cd	Hg	15	1,81	
Au	Hg	11	0,83	
Ca	Hg	10,2	0,62	

* Звездочкой отмечены коэффициенты самодиффузии.

** В скобках после химического индекса расплавленной соли или металла — температура их плавления по стандартным таблицам.

1 — Бретшнейдер С. (1966); 2 — Saraf D. N., Witherspoon P. A., Cohen L. H. (1933); 3 — «Справочник химика», т. III (1964); 4 — Дюкло Ж. (1939); 5 — Handbook of chemistry and physics (1954); 6 — Странник И. Е., Юртов А. И. (1934); 7 — Kigoshi K., Hashitani T. (1963); 8 — Wang J., Robinson C. V., Edelman I. S. (1953); 9 — Ottar B. (1958); 10 — Уэрт Ч., Томсон Р. (1966); 11 — Johnson P. A., Babb A. L. (1956); 12 — Рябухин Ю. М., Укше Е. А. (1962).

Таблица 3

**Экспериментальные значения коэффициентов диффузии и самодиффузии
в кристаллических решетках твердых тел**
(по Р. Бэррер, 1948)

Диф- фун- дирует	Диффузион- ная среда	$t^\circ, \text{ С}$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$	Диф- фун- дирует	Диффузион- ная среда	$t^\circ, \text{ С}$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$
He	SiO ₂	20	$2,4 - 5,5 \cdot 10^{-10}$	W*	Вольфрам	18	$4,3 \cdot 10^{-59}$
He	Стекло	20	$4,5 \cdot 10^{-11}$	Bi	Pb	20	$1,1 \cdot 10^{-16}$
	пирекс			Hg	Pb	20	$2,5 \cdot 10^{-15}$
H ₂	Железо	20	$1,66 \cdot 10^{-9}$	Sb	Ag	20	$3,5 \cdot 10^{-21}$
H ₂	Никель	85	$1,16 \cdot 10^{-8}$	Al	Cu	20	$1,3 \cdot 10^{-30}$
Pb*	Свинец	18	$2,2 \cdot 10^{-15}$	Cd	Cu	20	$2,7 \cdot 10^{-15}$
Ag*	Серебро	18	$9,6 \cdot 10^{-20}$	Ni	NaCl	20	$2,8 \cdot 10^{-20}$

* Коэффициенты самодиффузии.

Твердые кристаллические тела, в противоположность газам, имеют упорядоченное строение, являющееся следствием предельно выраженного — в основном электрического по своей природе — взаимодействия

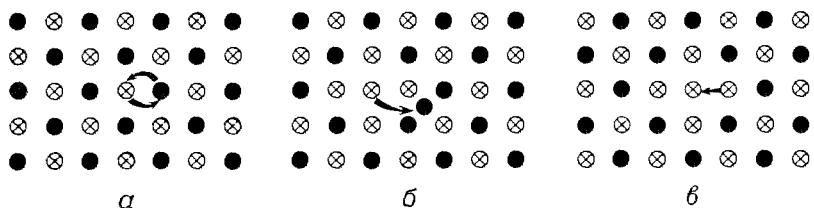


Рис. 2.1. Механизм диффузии в кристаллах:

- а) прямой обмен местами двух атомов; б) миграция атома по междоузлиям;
в) миграция вакансий

образующих их частиц. Совокупность точек, в которых располагаются эти частицы (атомные ядра), имеют регулярное распределение в пространстве, сообщающее кристаллу решетчатую структуру, которая определяет его микроскопические и макроскопические свойства.

Характерная особенность твердых тел заключается в том, что их атомы, занимая фиксированное положение в узлах кристаллической решетки, совершают около этого положения лишь колебания с амплитудой, в нормальных условиях не превышающей десятые доли ангстрема, и вращения*. Непрерывное поступательное движение частиц, наблюдаемое в газах, для твердых тел нехарактерно. В поступательном движении участвуют только атомы, покидающие свои места в решетке и блуждающие в ее пределах по одному из трех основных механизмов диффузии, показанных на рис. 2.1.

Диффузия путем обмена мест может осуществляться несколькими различными способами. Возможен одновременный обмен местами двух, трех, четырех или большего числа атомов. На рис. 2.1, а показан обмен местами между двумя атомами в кубической решетке. Диффузия атомов внедрения (рис. 2.1, б) происходит в две ступени. Сначала атом, находившийся в узле решетки, перескакивает в междоузлие, а затем происходят последовательные перескоки этого атома в ближайшие междоузлия. Диффузия за счет перемещения вакансий (рис. 2.1, в) происходит в тех случаях, когда свободные узлы (вакансии) решетки обмени-

* В аморфных твердых телах атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек.

ваются местами с соседними атомами. При перемещении вакансии в ближний правый узел атом, занимавший этот узел, перескакивает в обратном направлении, заполняя вакансию.

Во всех случаях атомы передвигаются отдельными прыжками из одного положения равновесия в другое. В сумме эти элементарные прыжки обеспечивают перемещение атомов на относительно большие расстояния.

Частота прыжков, определяющая величину коэффициентов диффузии в твердых телах, сильно варьирует в зависимости от температуры, механизма диффузии, природы решетки и пр. Например, при диффузии углерода по междоузлиям кристалла железа атом углерода при комнатной температуре совершает один прыжок примерно через 25 сек, а при температуре плавления железа (1549°C) до $2 \cdot 10^{11}$ прыжков в секунду. При той же комнатной температуре атом цинка, замещающий атом меди в ее решетке, совершает один прыжок в течение тысячи лет, а вблизи точки плавления около 10^8 раз в секунду.

При любом механизме диффузии частица, чтобы совершить элементарный скачок из одного положения равновесия в другое, должна получить необходимую энергию активации диффузии. Если частица диффундирует по первому и второму механизмам, энергия активации затрачивается на деформацию окружающей решетки, сопровождающуюся перемещением атомов. При диффузии по третьему механизму энергия активации затрачивается на образование вакансий и на преодоление потенциального энергетического барьера между диффундирующими атомом и вакансией. Самые высокие значения энергии активации необходимы при прямом обмене двух соседних атомов, поэтому этот механизм диффузии наименее вероятен. Наименьшие затраты энергии сопровождают диффузию по механизму замещения вакансий, поэтому этот механизм диффузии играет основную роль в реальных кристаллах, в которых всегда имеются незаполненные узлы — «ваканси».

Сказанное выше относилось к диффузии атомов, занимающих узловые точки кристаллов. Атомы внедрения, т. е. атомы, не находящиеся с самого начала в позициях замещения узлов, диффундируют в твердых телах по междоузлиям кристаллической решетки. Так, например, диффундируют в твердых телах газы.

Реальные кристаллические тела нередко состоят из агрегатов кристаллических зерен одного и того же или разного составов. В таких телах, не содержащих водную фазу, диффузия происходит в решетке кристаллов (рассмотренная выше объемная диффузия) и по границам зерен. Если обозначить соответствующие коэффициенты диффузии через D_v и D_g , то в области низких и средних температур $D_v \ll D_g$, а в области высоких температур (сотни и тысячи градусов) преобладающее значение приобретает объемная диффузия ($D_v \gg D_g$). Различие между этими коэффициентами диффузии может достигать нескольких порядков. Например, при 90°C в поликристаллическом цинке $D_g/D_v = 1,7 \cdot 10^6$.

Однако и в том и другом случае число атомов, одновременно принимающих участие в диффузии, оказывается относительно очень малым, вследствие чего числовые величины коэффициентов диффузии в твердых телах также имеют очень малые значения. Естественно, что они существенно варьируют — при прочих равных условиях — в зависимости от преобладающего в данном конкретном случае механизма диффузии, а также в зависимости от анизотропного строения кристаллов с некубическими решетками, обусловливающего различие коэффициентов диффузии в разных направлениях.

Жидкие вещества по своей структуре и особенностям теплового движения слагающих их частиц занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Макроскопически жидкости проявляются как отчетливо изотропные среды с плотностью, приближающейся к плотности твердых тел. Их изотропность указывает на отсутствие у них кристаллической структуры. Вместе с тем их рентгенографическое изучение показывает, что расположение молекул в жидкостях имеет некоторую геометрическую упорядоченность, сближающую жидкости с твердыми телами. Эта упорядоченность является следствием того, что в жидкостях молекулы сближены на расстояния, сравнимые с их собственными размерами, так что близлежащие молекулы находятся в постоянном сильном взаимодействии*, которое обусловливает некоторый порядок в их расположении относительно временных положений равновесия молекул. Но жидкостям совсем не свойственна эта регулярность в расположении частиц, которая присуща кристаллическим телам, а степень упорядоченности быстро уменьшается до нуля по мере удаления от временных положений равновесия. Эти особенности в строении жидкостей позволяют говорить о наличии в них ближнего и отсутствии дальнего порядка в их молекулярной структуре.

Отсутствие дальнего порядка в структуре жидкостей объясняет их изотропные свойства, а наличие ближнего порядка определяет особенности теплового движения частиц, а следовательно, и особенности их диффузии в жидкостях. Каждая молекула жидкости совершает какое-то время колебания около временного положения равновесия, а затем скачкообразно переходит в новое положение равновесия, расположенное на расстоянии, порядок которого соответствует расстоянию между соседними молекулами. В этом своем движении молекулы растворенного вещества непрерывно сталкиваются с молекулами растворителя, а в более концентрированных растворах и с другими молекулами растворенного вещества. Эти столкновения сообщают движению молекул беспорядочность, причем каждое отдельное столкновение от градиента концентрации не зависит.

Время нахождения молекулы в положении временного равновесия, которое Я. И. Френкель (1945) назвал «временем оседлой жизни» молекулы и которое соответствует длительности нахождения в близком соседстве соударяющихся молекул, по порядку величины равно:

$$\tau \approx \tau_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2.7)$$

где τ_0 — период колебаний молекулы в данном положении равновесия; E — энергия, необходимая для перехода молекулы из одного положения равновесия в другое; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

В нормальных условиях для молекул воды $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ сек, а $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$ сек. Это означает, что время пребывания соударяющихся частиц воды в близком соседстве примерно в десять тысяч раз больше, чем в газовой фазе ($\sim 10^{-13}$ сек), но в $10^{10} - 10^{20}$ раз меньше, чем время оседлой жизни атома в твердом теле при этой же температуре. Каждая молекула воды совершает в среднем около 1000 колебаний относительно одного и того же положения равновесия, а затем перескакивает в новое положение равновесия. В расплавленных металлах вблизи точки плавления частота колебания атомов составляет $10^{12} - 10^{13}$ сек⁻¹, а атом меняет положение равновесия через $10^4 - 10^5$ колебаний.

Из уравнения (2.7) видно, что время оседлой жизни молекулы очень быстро — по экспоненциальной зависимости — уменьшается по мере увеличения температуры. При $T \rightarrow 0^\circ$ К $\tau \rightarrow \infty$, т. е. время оседлой жизни частиц становится неограниченно большим. Это соответствует

* В каждый данный момент времени любая частица в растворе находится во взаимодействии с ближайшими соседними частицами, число которых может меняться от 4 до 12.

классической теории молекулярного строения вещества, в соответствии с которой при абсолютном нуле тепловое движение частиц прекращается. Повышение температуры выше 0° К активирует это движение, в том числе и скачкообразное перемещение частиц, причем число скачков тем больше, чем выше температура. Такие активированные скачки частиц называют их трансляционным движением.

Зависимость величины коэффициентов диффузии от тепловой энергии тела, мерой которой является температура, определяется формулой:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.8)$$

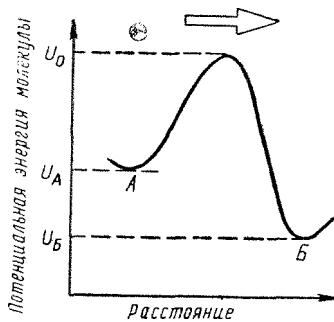


Рис. 2.2. Схема потенциальной энергии диффузии:
стрелка — направление диффузии

молекула обладает избыточной энергией, равной $U_0 - U_A$. Обычно эту энергию относят к молю вещества, умножив $U_0 - U_A$ на число Авогадро $N_0 : N_0 \cdot (U_0 - U_A) = E_n$. Чтобы диффузия стала возможной к E_n нужно добавить энергию E_b , которая необходима для образования вакансий (если диффузия идет по механизму вакансий). Тогда энергия активации диффузии $E = E_n + E_b$.

Величина E для большинства жидкостей лежит в пределах 3—5 ккал/моль, а для твердых тел она резко увеличивается, составляя, как правило, десятки ккал/моль, а иногда и более 100 ккал/моль.

Число молекул, способных совершить скачок при данной температуре, пропорционально активационному множителю $e^{-\frac{E}{RT}}$. Поэтому значительной разнице энергий активации диффузии в разных фазах соответствуют столь же различные величины коэффициентов диффузии в этих фазах.

Предэкспоненциальный множитель или фактор частоты D_0 обычно идентифицируется с частотой колебаний молекул и является величиной, характерной для каждого вещества, не зависящей от температуры.

Вследствие этого экспериментальные значения D_0 варьируют в очень широких пределах: от 10^{-6} до $100 \text{ см}^2/\text{сек}$ в металлах и ионных солях и от 10^{-4} до $1 \text{ см}^2/\text{сек}$ в жидкостях.

Влияние температуры

Теоретическая зависимость величины коэффициента диффузии от температуры описывается уравнением (2.8). Как следует из этого уравнения, при повышении температуры величина D возрастает, так как кинетическая энергия частиц вещества, а следовательно, и число активированных скачков находится в зависимости от температуры.

где D — коэффициент диффузии при температуре $T^\circ\text{K}$; D_0 и E эмпирические константы; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Следует обратить внимание на то, что при данной температуре коэффициент диффузии D зависит только от величины E , которую называют энергией активации диффузии (рис. 2.2). На этом рисунке условно изображены два положения временного равновесия молекулы, совершающей активированный скачок из положения А в положение Б, которые разделены потенциальным энергетическим барьером U_0 , разным для разных фазовых состояний вещества (при данной температуре). Скачок окажется возможным только в том случае, когда

молекула обладает избыточной энергией, равной $U_0 - U_A$. Обычно эту энергию относят к молю вещества, умножив $U_0 - U_A$ на число Авогадро $N_0 : N_0 \cdot (U_0 - U_A) = E_n$. Чтобы диффузия стала возможной к E_n нужно добавить энергию E_b , которая необходима для образования вакансий (если диффузия идет по механизму вакансий). Тогда энергия активации диффузии $E = E_n + E_b$.

Величина E для большинства жидкостей лежит в пределах 3—5 ккал/моль, а для твердых тел она резко увеличивается, составляя, как правило, десятки ккал/моль, а иногда и более 100 ккал/моль.

Число молекул, способных совершить скачок при данной температуре, пропорционально активационному множителю $e^{-\frac{E}{RT}}$. Поэтому значительной разнице энергий активации диффузии в разных фазах соответствуют столь же различные величины коэффициентов диффузии в этих фазах.

Предэкспоненциальный множитель или фактор частоты D_0 обычно идентифицируется с частотой колебаний молекул и является величиной, характерной для каждого вещества, не зависящей от температуры.

Вследствие этого экспериментальные значения D_0 варьируют в очень широких пределах: от 10^{-6} до $100 \text{ см}^2/\text{сек}$ в металлах и ионных солях и от 10^{-4} до $1 \text{ см}^2/\text{сек}$ в жидкостях.

Опытным путем установлено, что это уравнение достаточно точно описывает температурную зависимость коэффициента диффузии в широком интервале температур. Константы D_0 и E определяются экспериментально. Теоретический анализ показывает, что в газах и растворах температурная зависимость D вытекает в основном из зависимости от температуры расстояния между двумя ближайшими частицами. Вследствие этого температурный коэффициент в этих фазах не должен быть большим, несмотря на экспоненциальный характер зависимости (2.8). Этот вывод иллюстрируют табл. 4 и 5. Из них следует, что при увеличении температуры на 100°C коэффициент диффузии в водных растворах может увеличиться самое большое в несколько раз (например, коэффициент самодиффузии хлор-иона в водном растворе при увеличении температуры от 0 до 100°C увеличивается в ~ 7 раз), а в газах и в расплавленных солях менее чем в 2 раза.

Таблица 4

Зависимость коэффициента диффузии от температуры в газовых смесях*

Система	t°, C	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	Система	t°, C	$D, \text{см}^2/\text{сек}$
$\text{H}_2\text{O} - \text{воздух}$	0	0,251**	$\text{H}_2\text{O} - \text{воздух}$	1100	3,940
	25	0,260**		1220	4,490
	59	0,306**		20	0,151
	100	0,353		177	0,273
	300	0,849		327	0,555
	500	1,556		527	0,915
	650	2,190		727	1,320
	800	2,626		1057	1,970
	1000	3,253		1500	2,450

* Данные Т. М. Клибановой, В. В. Померанцева и Д. А. Франк-Каменецкого (1942).

** Добавлено по „Справочнику химика“, т. III (1964).

Таблица 5

Зависимость коэффициентов диффузии и самодиффузии от температуры в жидкостях

Диффундирует	Диффузионная среда	t°, C	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$	Источник	Диффундирует	Диффузионная среда	t°, C	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$	Источник
Дейтерий	Вода	0	1,00*	1	HCO_3^-	Водный раствор	0	0,521*	4
		25	2,14*				25	1,09*	
		45	3,45*				30	1,28*	
Кислород-18	Вода	1	1,44*	2	Pb^{2+}	Расплавленный NaCl	803	4,22*	5
		25	2,66*				850	4,55*	
		45	4,38*				941	6,14*	
Cl^-	Водный раствор	0	1,05*	3	Na^{22}	Расплавленный NaNO_3	1003	7,40*	6
		18	1,70*				350	2,14*	
		25	2,02*				420	3,04*	
		50	3,35*				350	2,31	
		75	4,98*				420	3,39	
		100	6,90*				8,7	1,68	
		156	12,00*				99,1	3,42	

1 — Wang J. H. (1951); 2 — Wang J. H., Robinson C. V., Edelman I. S. (1953); 3 — Ottar B. (1958); 4 — Kigoshi K., Hashitani T. (1963); 5 — Рябухин (Ю. М., Укшэ Е. А. (1962); 6 — Nagarajan M. K., Bokris J. O'M. (1966); 7 — „Справочник химика“, т. III (1964).

Более значительное влияние на величину D оказывает температура в твердых телах, в которых коэффициент диффузии при увеличении температуры на 100°C возрастает, как правило, более чем в 10 раз (табл. 6). Это связано с тем, что число атомов, могущих принимать участие в диффузии, а следовательно, и величина коэффициента диф-

Таблица 6

Зависимость коэффициентов диффузии и самодиффузии от температуры в твердых телах

Диф- фун- дирует	Диффу- зионная среда	t° , С	D , $\text{см}^2/\text{сек}$	Ис- точ- ник	Диф- фун- дирует	Диффу- зионная среда	t° , С	D , $\text{см}^2/\text{сек}$	Ис- точ- ник
H_2	SiO_2	20	$2,4 - 5,5 \cdot 10^{-10}$		Au	Pb	20	$4 \cdot 10^{-10}$	
		500	$0,6 - 2,1 \cdot 10^{-8}$	1	Au	Ag	300	$1 \cdot 10^{-5}$	3
H_2	Ni	85	$1,16 \cdot 10^{-8}$				491	$2,55 \cdot 10^{-17}$	
		165	$10,5 \cdot 10^{-8}$				861	$1,09 \cdot 10^{-12}$	
Na	Обси- диан	357	$4,9 \cdot 10^{-10}$				1120	$8,37 \cdot 10^{-11}$	
		458	$6,2 \cdot 10^{-9}$				400	$4,28 \cdot 10^{-13}$	
Na	Криолит	476	$2 \cdot 10^{-11}$				700	$8,34 \cdot 10^{-11}$	
		623	$5 \cdot 10^{-10}$	2	Mn	Cu	970	$1,39 \cdot 10^{-9}$	4
Na	Содалит	580	$8,7 \cdot 10^{-11}$				400	$1,97 \cdot 10^{-13}$	
		675	$1,0 \cdot 10^{-9}$				950	$6,5 \cdot 10^{-10}$	
Na	Нефе- лин	576	$3,8 \cdot 10^{-11}$		Zn	Cu	360	$9,6 \cdot 10^{-13}$	
		800	$1,4 \cdot 10^{-9}$				880	$5,56 \cdot 10^{-10}$	
Pb	Иоди- стый	18	$2,5 \cdot 10^{-20}$	1					
		262	$3,83 \cdot 10^{-12}$						
	свинец	323	$7,1 \cdot 10^{-11}$						

1 — Бэррер Р. (1948); 2 — Sippel R. F. (1963); 3 — Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М. (1965);
 4 — „Справочник химика“, т. III (1964).

Фузии пропорциональны активационному множителю вида $e^{-\frac{E}{RT}}$, т. е. находятся в тесной зависимости от температуры. Последняя увеличивает амплитуду колебательных движений атомов в решетке твердых тел и, сообщая им дополнительную кинетическую энергию, увеличивает вероятность активированных поступательных скачков.

Влияние давления

В этом разделе рассматривается влияние давления на диффузию в замкнутых системах, в которых градиент давления отсутствует, а система находится в состоянии механического равновесия.

Как указывалось, одной из основных величин, характеризующих макроскопические процессы в телах, является давление. Наблюдения показывают, что оно влияет и на тепловое движение частиц, слагающих газообразные, жидкые и твердые тела, но в разной степени.

В газах, частицы которых совершают непрерывное хаотическое движение, включающее и поступательную составляющую, зависимость коэффициента диффузии от давления описывается уравнением:

$$D \approx \frac{\bar{v} \cdot k \cdot T}{p \cdot \sigma}, \quad (2.9)$$

где \bar{v} — средняя тепловая скорость движения молекул; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; p — давление; σ — эффективное число столкновений.

Таким образом, коэффициент диффузии в газах обратно пропорционален их давлению (при заданной температуре).

Для газов справедлива также зависимость

$$D \approx \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot \lambda,$$

где λ — средняя длина свободного пробега молекул газа. Нетрудно заметить, что сдавливание газа вызывает уменьшение λ , а следовательно, и величины коэффициента диффузии.

При высоких давлениях λ имеет порядок величины 10^{-7} см, при атмосферном давлении 10^{-5} см, при давлении в 1 мм рт. ст. 10^{-2} см, а при давлении 10^{-6} мм рт. ст. длина пробега составляет десятки метров.

В реальных газах зависимость D от давления может быть более сложной, чем это следует из уравнения (2.9). В качестве примера приведем экспериментальные данные о влиянии давления на коэффициент самодиффузии CO_2 при температуре 25°C (табл. 7). Замечено, что при давлениях до 20 атм произведение коэффициента диффузии в газах D на давление p в первом приближении оказывается постоянным (при одной и той же температуре).

Таблица 7
Зависимость коэффициента самодиффузии двуокиси углерода от давления (25°C)
(«Справочник химика», т. III, 1964)

p , атм	D , см ² /сек	p , атм	D , см ² /сек
1	0,113	103,1	$9,34 \cdot 10^{-5}$
9,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	561	$3,51 \cdot 10^{-5}$
34,2	$3,25 \cdot 10^{-3}$	1030,5	$2,45 \cdot 10^{-5}$
65,1	$2,16 \cdot 10^{-4}$		

Для жидкостей и твердых тел не существует теоретической или достаточно общей экспериментальной зависимости, характеризующей влияние давления на величину коэффициентов диффузии. В табл. 8 и 9 приведены экспериментальные данные, характеризующие направление и интенсивность этого влияния. Из таблиц следует, что, как и в газах, рост давления сопровождается снижением величины коэффициентов диффузии и самодиффузии, но снижение это очень мало: при увеличении давления на 100 атм коэффициенты диффузии уменьшаются в среднем на сотые или десятые доли единицы. Эти числа находятся в полном соответствии с хорошо известным фактом, что жидкости и твердые тела, в противоположность газам, обладают малой сжимаемостью.

Таблица 8
Зависимость коэффициентов диффузии и самодиффузии от давления в жидкостях

Диф- фун- дирует	Диффузи- онная среда	t , С	p , атм	$D \cdot 10^5$, см ² /сек	Ис- точ- ник	Диф- фун- дирует	Диффузи- онная среда	t , С	p , атм	$D \cdot 10^5$, см ² /сек	Ис- точ- ник
Три- тий	Вода	25	1	2,64	S ³⁶	Бензин	25	1	1,56	2	
			245	2,90					250	1,19	
			1300	3,24					500	0,975	
			2050	3,06					350	1	
Ca ⁴⁵	Водный раствор CaCl_2	25	3000	2,62	Na ²²	Расплав- ленный NaNO_3	400	1,91	2,14	3	
			100	1,08					800	1,74	
			250	0,83					1200	1,58	
			600	0,82					350	1	
C_6H_6	Само- диффу- зия	25	1000	0,94	Cs ¹³⁴	Расплав- ленный NaNO_3	400	2,05	2,31	3	
			2000	0,84					800	1,83	
			1	2,13							
			250	1,69							
			500	1,39							

1 — Cuddeback R. B. и др. (1953); 2 — Hiraoka H. (1959); 3 — Nagarajan M. K., Bokris J. O'M. (1966).

Таблица 9

Зависимость коэффициентов самодиффузии от давления в твердых телах

Диффундирует	Диффузионная среда	$t^\circ, \text{ С}$	$p, \text{ атм}$	$D \cdot 10^{10}, \text{ см}^2/\text{сек}$	Источник
Pb^{210}	Свинец	300	1	1,94	1
		301	1000	1,35	
		301	4000	0,686	
		301	7000	0,235	
		301	8000	0,230	
Sn^{113}	Олово	207,7	0	3,58	2
		207,9	1640	2,89	
		208,1	6017	1,56	
		208,8	7959	1,39	

1 — Nachtrieb N. H., Resing H. A., Rice S. A. (1959); 2 — Nachtrieb N. H., Coston G. (1965).

Коэффициент сжимаемости α определяется выражением:

$$\alpha = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dV}{dp} \right)_T, \quad (2.10)$$

где V — объем; p — давление; индекс T за скобками указывает, что производная от объема по давлению берется при постоянной температуре (так как эта производная — величина отрицательная, то вводится знак минус, чтобы коэффициент α был величиной положительной).

Из основного уравнения состояния идеальных газов $pV=RT$ следует, что при изотермическом сжатии объем газа убывает обратно пропорционально давлению: $V=RT \frac{1}{p}$. Подстановка этого выражения в уравнение (2.10) дает

$$\alpha_{\text{газ}} = \frac{1}{p}. \quad (2.11)$$

При давлении 1 бар сжимаемость газа $\alpha=1 \text{ бар}^{-1}$. Для сравнения приведем значение α для некоторых жидкостей и твердых тел при комнатной температуре и атмосферном давлении (Ландау Л. Д., Ахиезер А. И. и Лифшиц Е. М., 1965).

Ртуть	$0,4 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$	Алмаз	$0,16 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$
Вода	$4,9 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$	Железо	$0,61 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$
Спирт	$7,6 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$	Стекло	$2,7 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$
Эфир	$14,5 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$	Цезий	$62 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$

Различие в сжимаемости газов и конденсированных фаз (жидкостей, твердых тел) очень велико. Столь же существенна и разница в степени влияния давления на D в газах (до $p \sim 100 \text{ atm}$) и в конденсированных фазах.

Влияние концентрации

Концентрационную зависимость коэффициентов диффузии можно предвидеть исходя из молекулярно-кинетической теории жидкостей и газов. Однако теоретические зависимости $D=f(c)$ приводят к результатам, существенно отличающимся от экспериментальных данных. Поэтому в прикладных исследованиях они использованы быть не могут.

В области низких и умеренных давлений зависимость коэффициента диффузии D от состава газовых смесей относительно невелика. На это указывают следующие экспериментальные данные Йоста (Jost, 1952) по диффузии водорода в двуокись углерода и по диффузии гелия в аргон.

Мольное отношение	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$	Мольное отношение	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$
$\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$	0,594	$\text{He}/\text{Ar} = 2,65/1$	0,678
1/1	0,605	1,66/1	0,696
1/3	0,633	1/1	0,706

Приведенные числа отличаются не более чем на 8%. Они показывают, что увеличение концентрации диффундирующего газа сопровождается незначительным снижением величины его коэффициента диффузии в данной смеси газов. Тенденция эта выдерживается во всех газовых смесях.

Более сложные соотношения величины D и концентрации наблюдаются в жидкостях. В растворах неэлектролитов может быть линейно связан с концентрацией (например, в водных растворах сахара) или с активностью (система хлороформ — эфир).

В растворах электролитов зависимость $D=f(c)$ иллюстрируют рис. 2.3 и табл. 10. Создается впечатление, что когда экспериментальные данные охватывают достаточно различные величины концентраций и подробно характеризуют зависимость $D=f(c)$ в области малых концентраций (меньше 0, nN), то величина D в растворах электролитов по мере возрастания концентрации сначала быстро уменьшается, а затем медленно увеличивается. Примером могут служить растворы NaCl и KCl . В растворах CaCl_2 величина D имеет, по-видимому, хорошо выраженный максимум. В других случаях кривая $D=f(c)$ максимумов или минимумов как будто бы не имеет (раствор H_2SO_4 и др.).

Коэффициент диффузии хлористого натрия в водных его растворах при изменении концентрации от очень сильного разбавления (меньше

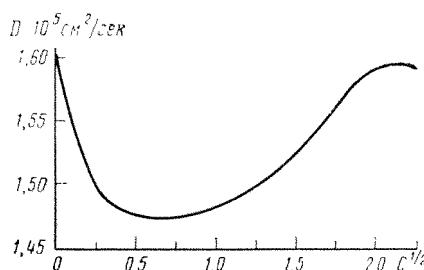


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента диффузии хлористого натрия от концентрации c в моль/л (по H. S. Harned, 1959)

Таблица 10
Зависимость коэффициентов диффузии электролитов
в водных растворах от концентрации

Диффундирует	$t^\circ, \text{ С}$	$c, \text{ моль/л}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	Источник	Диффундирует	$t^\circ, \text{ С}$	$c, \text{ г-экв/л}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	Источник
NaCl	25	0,000	1,610	1	KCl	25	0,00125	1,960	2
		0,001	1,585				0,00325	1,943	
		0,003	1,570				0,00704	1,923	
		0,005	1,560				0,00980	1,910	
		0,010	1,545				0,2	1,95	
		0,05	1,507				0,1	1,89	
		0,10	1,483				0,5	1,823	
		0,5	1,474				0,5	1,54	
		1,0	1,484				1,0	1,606	
		3,0	1,565				2,0	1,724	
NaCl	18,5	0,05	1,25	2	CaCl_2	9	0,29	0,788	3
		0,40	1,193				0,37	1,086	
		1,0	1,24				1,5	0,834	
		3,0	1,356						
		5,0	1,484						

1 - „Краткий справочник физико-химических величин“ (1965); 2 - „Справочник химика“, т. III (1964);
3 - Бредштайндер Г. (1966).

0,000 моль) до 3 моль/л максимально изменяется на 8%, имея минимум при концентрации около 0,5 моль/л (25° С), а максимум при наибольшем разбавлении.

В гидрогохимических исследованиях важно учитывать не только направление и кинетику диффузии растворенного вещества, но и направление и кинетику диффузии растворителя, т. е. молекул воды. Экспериментальные исследования диффузии последних в водных растворах хлоридов, бромидов и йодидов различных металлов (Андреев, 1962; Валиев, Емельянов, 1964; Емельянов, 1965) показывают, что при температурах от 15 до 45° С величина коэффициента диффузии молекул воды составляет $n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, где $n = 0,25 - 2,75$. Величина n зависит от концентрации растворов электролитов и от природы растворенных электролитов (рис. 2.4). В растворах галоидов натрия, лития, кальция, магния и алюминия максимальные значения n соответствуют наибольшему разбавлению, а минимальные — наиболее концентрированным, близким к насыщению растворам. В растворах галоидов калия, цезия и аммония n от концентрации зависит относительно слабо.

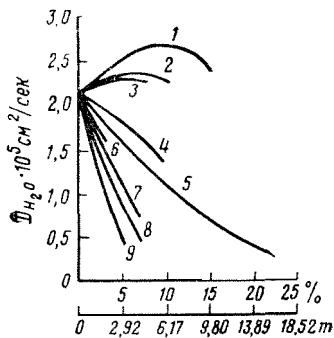


Рис. 2.4. Зависимость коэффициента самодиффузии воды D_{H_2O} от концентрации хлоридных солей в воде (по К. А. Валиеву и М. И. Емельянову, 1964)

Растворенные соли: 1 — CsCl; 2 — NH₄Cl; 3 — KCl; 4 — NaCl; 5 — LiCl; 6 — BaCl₂; 7 — CaCl₂; 8 — MgCl₂; 9 — AlCl₃.

лентным металлам. Негидратируемый ион калия ведет себя прямо противоположно — замедляющего влияния на диффузию молекул воды не оказывает.

Таким образом, диффузию молекул воды в водных растворах электролитов замедляют те растворенные соли, которые при данной температуре имеют меньшую скорость диффузии, чем молекулы чистой воды. К этим солям относятся соли двух- и трехвалентных металлов, а также соли сильно гидратируемых одновалентных металлов.

Влияние молекулярного веса

Имея в виду давно установленную аналогию броуновского и диффузионного движения частиц, можно предполагать, что величина коэффициента диффузии частиц в жидкостях должна зависеть от их размера. Для броуновских частиц, имеющих сферическую форму, эту связь выражает теоретическое уравнение Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}, \quad (2.12)$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура;

r — радиус диффундирующей частицы;

η — вязкость раствора.

Основываясь на этой зависимости, обычно интерпретируют коэффициенты диффузии не как функцию массы, а как функцию радиуса диффундирующей частицы. Реально эти две величины связаны между со-

бой, поэтому данные табл. 11 выявляют наличие отчетливо выраженной связи между величиной коэффициента диффузии и молекулярным весом диффундирующего вещества: чем больше молекулярный вес, тем меньше коэффициент диффузии. Однако это правило не имеет абсолютного характера. Можно указать исключения из него, являющиеся следствием, в частности, гидратации диффундирующих частиц.

Таблица 11
Зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса диффундирующего вещества

Диффундирует	Молекулярный вес	Концентрация, моль/л	t° , С	$D \cdot 10^5$, см ² /сек	Источник	Диффундирует	Молекулярный вес	Концентрация, моль/л	t° , С	$D \cdot 10^5$, см ² /сек	Источник
H ₂	2	0*	25	3,36		K ₂ SO ₄	174	0,02	19,6	1,17	1
O ₂	32	0	25	2,60		CeCl ₃	247	0	20	0,469	4
HCl	36,5	0,1	19	2,5		Мальтоза	342	0,1	20	0,106	
CO ₂	44	0	18	1,71		Альбумин	17 400	0	20	0,073	5
NaCl	58,5	0	25	1,61		Глобулин	40 000	0	20	0,061	
KCl	74,5	0,001	25	1,694							
H ₂ SO ₄	98	0,005	18	1,51							
KNO ₃	101	0,05	18	1,45							

* Нуль указывает, что раствор очень разбавлен.

1 — Бретшнейдер С. (1966); 2 — «Краткий справочник физико-химических величин» (1965); 3 — «Справочник химика», т. III (1964); 4 — Старик И. Е., Юртов А. И. (1964); 5 — Alexander A. E., Johnson P. R. (1949).

Наиболее отчетливо эта связь выражена у газов. Для них справедливо соотношение:

$$\frac{M \cdot \bar{v}^2}{T} = \text{const}, \quad (2.13)$$

где M — молекулярный вес газа; \bar{v} — средняя скорость молекулы; T — абсолютная температура.

Так как D есть функция \bar{v} (см. уравнение 2,9), то можно ожидать, что молекулы газов с меньшим молекулярным весом при данной температуре будут иметь большие коэффициенты диффузии.

Из уравнения (2.12) следует также, что величина коэффициента диффузии связана с вязкостью жидкости, которая является, как известно, функцией структуры и температуры жидкости. Характер связи очевиден из теоретического уравнения Стокса-Эйнштейна: чем больше вязкость жидкости, тем меньше коэффициент диффузии, и наоборот.

Уравнение (2.12) позволяет сделать вывод, что произведение коэффициента диффузии D на коэффициент вязкости является в первом приближении величиной постоянной. Экспериментальным подтверждением этого правила могут служить данные В. А. Маринина (1957), характеризующие температурную зависимость вязкости и коэффициента диффузии сахара в водных его растворах.

t° , С	Вязкость η водных растворов сахара (сантипуазы)	Концентрация сахара, %	$D \cdot 10^6$, см ² /сек	$D \cdot \eta \cdot 10^6$
12,2	1,220	0,15	$4 \pm 0,1$	4,88
21,0	0,984		$4,5 \pm 0,1$	4,43
30,0	0,800		$5,6 \pm 0,2$	4,48
40,0	0,655		$6,9 \pm 0,2$	4,52
50,0	0,549		$8,4 \pm 0,3$	4,60
60,0	0,474		$10,3 \pm 0,3$	4,88

Корреляция температуры, вязкости и коэффициента диффузии у раствора с одним и тем же составом объясняется тем, что с повышением температуры вязкость жидкостей, как правило, убывает, а это облегчает диффузионное перемещение молекул, кинетическая энергия которых с температурой возрастает.

Влияние других солей

Выше рассматривались только бинарные растворы, содержащие растворитель и одно растворенное вещество. Если в одном и том же растворителе (например, в воде) находится два или больше растворенных веществ, то можно предполагать, исходя из теории растворов, что каждое растворенное вещество будет влиять на диффузию других растворенных веществ. Это следует прежде всего из того, что присутствие солей оказывает, как правило, влияние на активность данной соли, а следовательно, и на величину химического ее потенциала — движущей силы диффузии.

Экспериментальное изучение этого эффекта в свободных растворах электролитов и теоретический его анализ на основе молекулярно-кинетической теории растворов выполнили, в частности, Дж. Р. Виноград и Дж. У. Мак-Бейн (Vinograd and McBain, 1941). Позднее И. Дж. О'Донел и Л. Дж. Гостинг (O'Donnell and Gosting, 1955, 1959) провели экспериментальные исследования диффузии в тройных системах, а П. Дж. Данлоп и Л. Дж. Гостинг (Dunlop and Gosting, 1959) рассмотрели результаты экспериментов на основе термодинамических соотношений взаимности Онзагера. Теоретическое рассмотрение эффекта содержится в ряде обобщающих работ по термодинамике необратимых процессов (De Groot и Mazur, 1964; Katchalsky and Csigrai, 1965).

Представим себе систему с фиксированным объемом, в которой до начала эксперимента имеется два слоя разделенных диафрагмой растворов. Пусть нижний слой образован водным раствором 0,20N KCl и 0,35N LiCl, а верхний — водным раствором 0,20 N KCl и 0,15N LiCl. В момент времени $t=0$ диафрагма удаляется и в системе возникает изотермическая одномерная молекулярная диффузия LiCl снизу вверх. Концентрация KCl во всей системе постоянна, а поэтому KCl диффундировать не должен, как это очевидно из первого закона Фика. Однако опыт показывает, что некоторое количество KCl диффузионно перемещается в направлении диффузии LiCl.

Основываясь на соотношениях взаимности Онзагера, для рассматриваемой системы можно написать, отметив LiCl и KCl индексами 1 и 2 соответственно:

$$J_1 = - D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x}; \quad (2.14)$$

$$J_2 = - D_{21} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial c_2}{\partial x}, \quad (2.15)$$

где J_1 , J_2 , D_{11} и D_{22} — диффузионные потоки и основные коэффициенты диффузии LiCl и KCl; D_{12} и D_{21} — перекрестные коэффициенты диффузии; $\frac{\partial c_1}{\partial x}$ и $\frac{\partial c_2}{\partial x}$ — градиенты концентрации LiCl и KCl.

Уравнения (2.14) и (2.15) выражают тот факт, что диффузионный поток одного из растворенных веществ зависит не только от его собственного градиента концентрации, но косвенно и от градиента концентрации другого растворенного вещества. Именно поэтому в уравнениях появляются четыре коэффициента диффузии: два коэффициента диффузии — D_{11} и D_{22} — связывают потоки растворенных веществ с их собственными градиентами концентрации $\frac{\partial c_1}{\partial x}$ и $\frac{\partial c_2}{\partial x}$, а два других коэф-

фициента — D_{12} и D_{21} — характеризуют диффузию одного вещества под влиянием диффузии второго вещества. В рассматриваемом случае коэффициент D_{12} отражает влияние диффузионного потока KCl на диффузию LiCl, а коэффициент D_{21} — влияние диффузионного потока LiCl на диффузию KCl. Потоки J_1 и J_2 не будут взаимодействовать только в том случае, когда и D_{12} и D_{21} равны нулю.

Числовые значения всех коэффициентов диффузии для системы LiCl—KCl—H₂O и для аналогичной системы LiCl—NaCl—H₂O приведены в табл. 12. В табл. 13 приведены подобные же коэффициенты для системы NaCl—KCl—H₂O при варьирующем соотношении NaCl и KCl.

Таблица 12
Значения коэффициентов диффузии в тройных системах при 25° С*
(по Dunlop and Gosting, 1955)

Система	Коэффициенты диффузии $D \cdot 10^5$, см ² /сек			
	D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}
LiCl—KCl—H ₂ O	1,14	0,00	0,20	1,81
LiCl—NaCl—H ₂ O	1,10	0,09	0,19	1,36

* Индекс 1 относится к LiCl, индекс 2 — к KCl и NaCl.

Таблица 13
Значения коэффициентов диффузии
в тройной системе NaCl—KCl—H₂O при 25° С*
(по O'Donnell and Gosling, 1959)

Концентрация (моль/л)		Коэффициенты диффузии $D \cdot 10^5$, см ² /сек			
NaCl	KCl	D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}
0,2500	0,2500	1,37	-0,00	0,14	1,82
0,2500	0,5000	1,34	-0,00	0,20	1,83
0,5000	0,2500	1,41	-0,01	0,09	1,82
0,5000	0,5000	1,38	-0,01	0,15	1,84

* Индекс 1 относится к NaCl, индекс 2 — к KCl.

Из табл. 12 и 13 следует, что в тех случаях, когда в тройной системе концентрация одного растворенного компонента однородна по всей системе, а концентрация второго компонента неоднородна, то второй компонент, дифундируя под влиянием своего градиента концентрации, увлекает за собой первый компонент. Эффект этот имеет электростатическую природу. Он появляется вследствие того, что ионы, обладающие разной подвижностью, должны перемещаться в растворе таким образом, чтобы в нем повсюду сохранялась электрическая нейтральность.

Следует отметить, что когда $c_1 \rightarrow 0$ (концентрация LiCl в табл. 12 и концентрация NaCl в табл. 13) при данной величине c_2 (концентрация KCl или NaCl в табл. 12 и концентрация KCl в табл. 13), то коэффициент D_{22} приближается по своей величине к коэффициенту диффузии данной соли в бинарном водном ее растворе. Коэффициент же D_{11} в этом случае приближается к коэффициенту самодиффузии данной соли в растворе с данной концентрацией c_2 .

В рассматриваемых системах присутствие второй соли влечет за собой снижение коэффициента диффузии первой соли. Например, коэф-

фициент диффузии NaCl в бинарном водном его растворе ($t=25^\circ\text{C}$) при $c=0,25 \text{ моль/л}$ равен $D=1,475 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, а при $c=0,5 \text{ моль/л}$ $D=1,470 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. В присутствии KCl коэффициент диффузии NaCl уменьшается до $1,34-1,41 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (см. табл. 13).

Степень уменьшения коэффициентов диффузии под влиянием сторонних солей зависит не только от концентрации, но и от природы последних. Это хорошо видно на рис. 2.5, на котором показана зависимость коэффициента диффузии «меченых» ионов йода от состава и концентраций водных растворов хлоридов щелочей.

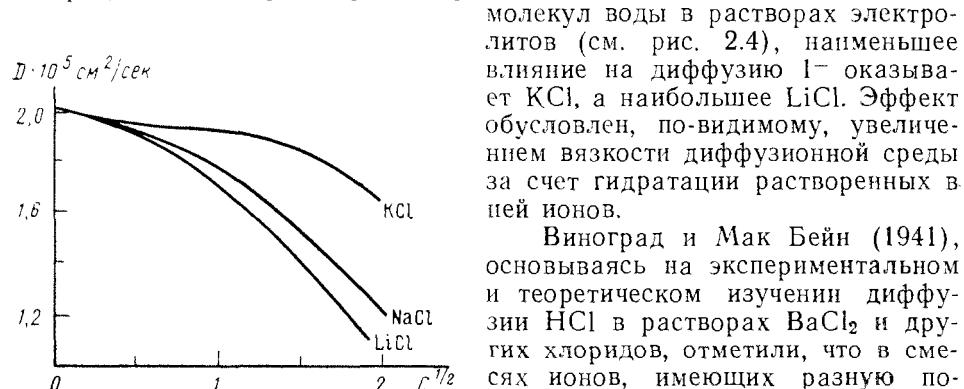


Рис. 2.5. Коэффициент диффузии меченных атомов йода в водных растворах хлоридов щелочей при 25°C : c — концентрация хлоридов щелочей в моль/л (по R. H. Stokes, 1959)

Виноград и Мак Бейн (1941), основываясь на экспериментальном и теоретическом изучении диффузии HCl в растворах BaCl_2 и других хлоридов, отметили, что в смесях ионов, имеющих разную подвижность, диффузионное перемещение быстрых ионов ускоряется, а перемещение медленных ионов замедляется по сравнению с их диффузией в бинарных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев Г. А. Диффузия молекул воды в присутствии гидратированных ионов. «Докл. АН СССР», т. 142, № 2, 1962.
- Брейтшнейдер Ст. Свойства газов и жидкостей. «Инженерные методы расчета». Перев. с польского. Изд-во «Химия», 1966.
- Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1948.
- Валиев К. А., Емельянов М. И. Исследование самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов. Хлориды металлов. Ж. «Структ. химия», т. 5, вып. 5, 1964.
- Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1961.
- Де Гроот С. и Мазур П. Неравновесная термодинамика. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1964.
- Долгов С. И., Каменева З. И. Диффузионное передвижение NaCl и Na_2SO_4 в карбонатном суглинке. «Тр. ВНИИ удобр., агротехники и агропочвоведения», вып. 18, 1937.
- Дюкло Ж. Диффузия в жидкостях. Перев. с франц. ГОНТИ, 1939.
- Емельянов М. И. Исследование самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов. Бромиды и йодиды металлов. Ж. «Структ. химия», т. 6, № 2, 1965.
- Клибанова Т. М., Померанцев В. В., Франк-Каменецкий Д. А. Коэффициенты диффузии газов при высоких температурах. Ж. «Техн. физики», т. 12, № 1, 1942.
- Краткий справочник физико-химических величин. Изд-во «Химия», 1965.
- Лайдау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М. Курс общей физики. Изд-во «Наука», 1965.
- Маринин В. А. Температурная зависимость коэффициентов диффузии некоторых веществ в воде. «Вестн. Ленингр. ун-та», № 16, серия «Физика и химия», вып. 3, 1957.
- Полынов Б. Б. и Быстров С. В. Об изменении растворов солей, циркулирующих в почвах. «Почвоведение», № 3, 1932.
- Рябухин Ю. М. и Укше Е. А. Коэффициенты диффузии свинца в расплавленных хлоридах. «Докл. АН СССР», т. 145, № 2, 1962.

Скрышевский А. Ф. Рентгенография жидкостей. Изд-во Киевского ун-та, 1966.

Справочник химика. Т. III. Изд-во «Химия», 1964.

Старик И. Е., Юртов А. И. Измерение коэффициентов самодиффузии радиоактивных изотопов в разбавленных растворах. «Радиохимия», т. 6, вып. 5, 1964.

Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1966.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1945.

Чернов В. А. Количественные закономерности диффузии анионов в почвах. «Тр. Почв. ин-та им. Докучаева», т. XX, 1939.

Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. Перев. с англ. Изд-во «Металлургия», 1966.

Adda Y. et Philibert J. La diffusion dans les solides. Paris, 1966.

Alexander A. E., Johnson P. Colloid science, v. I, 1949.

Cuddeback R. B., Koeller R. C., Drickamer H. G. The effect of pressure on diffusion in water and in sulfate solutions. J. Chem. Physics, v. 21, No. 4, 1953.

Dunlop P. J., Gosting L. J. Expressions for the solute concentration curves in free diffusion and their use in interpreting Gouy diffusimeter data for aqueous three-component systems. J. Amer. Chem. Soc., v. 77, 1955.

Handbook of chemistry and physics. 37 ed. Cleveland, 1955.

Harned H. S. Diffusion and activity coefficients of electrolytes in dilute aqueous solutions. В кн.: «The structure of electrolytic solutions». New York, 1959.

Hartley G. S. and Crank J. Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes. Trans. Faraday Soc., v. XLV, pt. 1949.

Johnson P. A., Babb A. L. Liquid diffusion of non-electrolytes. Chemical Reviews, v. 56, No. 3, 1956.

Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases. New York, 1952.

Kigoshi K. and Hashitani T. The self-diffusion coefficients of carbon dioxide, hydrogen carbonate ions and carbonate ions in aqueous solution. Bull. Chem. Soc. Japan, v. 36, No. 10, 1963.

Nachtrieb N. H., Resing H. A., Rice S. A. Effect of pressure on self-diffusion in lead. J. Chem. Physics, v. 31, No. 1, 1959.

Nachtrieb N. H., Coston C. Self-diffusion in tin at high pressure. В кн.: «Physics of solids at high pressure». New York, 1965.

Nagarjan M. K., Bockris J. O'M. Diffusion in molten salts at constant volume. J. Phys. Chem., v. 70, N 6, 1966.

O'Donnell I. J. and Gosting L. J. The concentration dependence of the four diffusion coefficients of the system NaCl-KCl-H₂O at 25°C. В кн.: «The structure of electrolytic solutions», New York, 1958.

Ottar B. Self-diffusion and fluidity in liquids. Oslo, 1958.

Saraf D. N., Witherspoon P. A., Cohen L. H. Diffusion coefficients of hydrocarbons in water: method for measuring. Science, v. 142, No. 3594, 1963.

Sippel R. F. Sodium self-diffusion in natural minerals. Geoch. et Cosmochim. Acta, No. 27, 1963.

Stokes R. H. Mobilities of ions and uncharged molecules in relation to viscosity—a classical viewpoint. В кн.: «The structure of electrolytic solutions». New York, 1959.

Vinograd J. R., McBain J. W. Diffusion of electrolytes and of the ions in their mixtures. J. Amer. Chem. Soc., v. 63, No. 7, 1941.

Wang J. H. Self-diffusion and structure of liquid water. J. Amer. Chem. Soc., v. 73, 1951.

Глава III

ДИФФУЗИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Изотропные среды

Осадочные горные породы ниже уровня грунтовых вод представляют собой двухфазную систему: твердое минеральное вещество — природные водные растворы. Свободные газы имеют локальное распространение и на региональный массоперенос в седиментационных бассейнах значительного влияния оказать не могут. Вследствие этого из приведенного сопоставления диффузионной проницаемости твердых и жидких тел следует вывод, что массоперенос в седиментационных бассейнах должен в основном происходить в жидкой фазе горных пород.

Воды в горных породах в зависимости от морфологии водосодержащих пустот можно разделить в первом приближении на две группы.

К первой из них относятся воды карстовых проявлений, пустот выщелачивания галогенных и других пород, открытых трещин. Эти воды по диффузионной проницаемости приближаются к свободным жидкостям. Поэтому для кинетической характеристики молекулярно-диффузационной миграции минерального вещества в них могут быть использованы коэффициенты диффузии в свободных жидкостях, определенные с учетом термодинамической обстановки нахождения вод. Эти подземные воды имеют в общем локальное распространение; значение их резко подчинено значению вод второй группы — поровых вод осадочных формаций.

Поровые воды, независимо от характера заполняемых ими пор, первичных или вторичных по своему происхождению, суперкалилярных, капиллярных или субкапиллярных по своему размеру, обладают ниже водного зеркала континуальными свойствами, т. е. неразрывностью в пространстве. Это их свойство определяет возможность регионального массопереноса минерального вещества в водной фазе горных пород седиментационных бассейнов. Поэтому изучение диффузионной проницаемости водонасыщенных горных пород имеет исключительно важное значение для геологических наук.

Логически можно наметить два основных направления этого изучения. Во-первых, необходимо охарактеризовать молекулярно-кинетические и термодинамические особенности диффузии в жидкой фазе пористых сред. Во-вторых, необходимо получить массовую информацию о кинетических параметрах диффузии в пористых средах вообще и в пористых горных породах с естественным сложением и влажностью в особенности.

Исследования в обоих этих направлениях на геологических материалах начали проводиться в сороковых годах нашего столетия. Первые работы были выполнены на почвах с нарушенным сложением русскими почвоведами Б. Б. Полыновым и С. В. Быстровым (1932), Н. А. Комаровой (1937), С. И. Долговым и З. И. Каменевой (1937), В. А. Черновым (1939).

Этими исследователями было установлено, что диффузия в пористых средах математически описывается законами Фика (Чернов, 1939). Ими же были получены первые значения коэффициентов диффузии в водонасыщенных пористых средах с нарушенной структурой (Комарова, 1937; Долгов и Каменева, 1937). В самые последние годы изучению диффузии, главным образом в глинистых пастах и суспензиях, начали уделять большое внимание американские почвоведы и физико-химики (Hasted and Low, 1954, Gast, 1962). Они работают с применением изотопов, а рассмотрение экспериментальных данных проводят на основе молекулярно-кинетической и термодинамической теорий.

В 1937 г. была опубликована, вероятно, первая работа по диффузии в скальных пористых горных породах, насыщенных и ненасыщенных водой. Эксперименты, выполненные автором этой работы С. Дуффеллом (Duffell), были только качественными, но тем не менее наглядно продемонстрировали возможную роль диффузии в процессах рудообразования.

Изучению диффузии в водонасыщенных известняках посвящена работа Р. М. Гаррелса и др. (Garrrels и др., 1949). В ней дана количественная характеристика диффузионных процессов, оценено влияние на эти процессы температуры и концентрации растворов, определена возможная роль диффузии в геологических процессах.

В 1956 г. была опубликована первая работа, в которой изложены результаты экспериментального изучения диффузии и диффузионного выщелачивания солей в глинистых породах с естественным сложением и влажностью (Приклонский, Горькова и др., 1956). В последующем систематическое экспериментальное изучение диффузии в глинистых породах, мелах, мергелях и морских илах с естественным сложением и

влажностью проводилось Н. А. Окниной (1959, 1960, 1963) и Н. П. Затенецкой (1963, 1965). В результате этих исследований были получены коэффициенты диффузии для глинистых и других пород с естественным расположением и влажностью, геологический возраст которых варьирует от современного до пермского. Тем самым появилась возможность региональной количественной оценки молекулярного массопереноса в водной фазе осадочных формаций.

Числовые значения коэффициентов диффузии в водонасыщенных пористых средах, обнаруженные нами в литературе, сведены в табл. 14. Возможно, что некоторые работы (число их не может быть значительным) не нашли в ней отражения. Но и в данном виде таблица представляется очень интересной и является основой для ряда принципиальных выводов.

Предварительно необходимо сделать некоторые замечания по существу данных, содержащихся в таблице.

1. Приведенные в таблице коэффициенты диффузии были вычислены, как правило, по наблюдаемому распределению концентрации диффундирующей соли в водонасыщением образце горной породы через время τ после начала диффузии. По этой причине их числовые значения соответствуют средней скорости диффузионного перемещения соли и несут на себе влияние многих факторов, действующих в ходе экспериментальной работы: природы и концентрации диффундирующих солей, структуры порового пространства, температуры, химической активности твердой фазы, поверхностных эффектов и пр. От кажущихся коэффициентов диффузии, вычисляемых при стационарной диффузии по величине диффузионного потока, они отличаются на фактор эффективной пористости.

2. Определение коэффициентов диффузии производилось в самых различных геометрических условиях, при очень разной концентрации диффундирующих солей, на образцах высотой от нескольких миллиметров до 10—15 см, при стационарном и нестационарном режиме диффузии, с определением концентрации диффундирующих солей химическими и радиоактивными методами.

3. В третьей графе таблицы указан состав соли, использованной в экспериментальной работе, хотя определяется, как правило, концентрация не обоих совместно диффундирующих ионов, а одного из них; вычисление коэффициента диффузии производится по распределению этого иона, а не соли. Если химического взаимодействия диффундирующего иона с породой не происходит, то в бинарных растворах коэффициенты диффузии иона и соли в точности равны. При этом коэффициент диффузии одного и того же аниона окажется разным для разных сопутствующих ему катионов. Поэтому и необходимо указание на состав диффундирующей соли.

4. Диффузионная проницаемость пористых сред изучалась главным образом с применением растворов одно-одновалентных солей (преимущественно NaCl) в нормальных условиях (давление 1 атм, температура 18—25° С). При давлениях и температурах, свойственных более глубоким частям седиментационных бассейнов, диффузия в пористых средах не исследована. То же самое можно сказать о диффузии в пористых средах многокомпонентных смесей электролитов.

5. В конце таблицы приведены для сравнения данные по диффузии азотиоксилого свинца в породах, характерных для рудных полей. Эти породы сильно метаморфизованы и имеют очень малую порозность, породам седиментационных бассейнов не свойственную. Кроме того, эти породы обладают высокой сорбционной и химической активностью по отношению к диффундирующей соли. По этой причине эти данные ниже не используются.

Коэффициенты диффузии в пористых средах, насыщенных водой или водными растворами электролитов

№ п/п	Диффузионная среда	Диффундирующая соль	Концентрация соли, моль/л	<i>t</i> , С	Влажность, %	Пористость, %	Коэффициент диффузии <i>D</i> .10 ⁶ , см ² /сек	Источник	
<i>A. Образцы с нарушенной структурой, искусственные среды</i>									
1	Стеклянные шарики (<i>d</i> = 0,2 мм)	NaCl	1,0	Комн.	—	38,5	7,0	De Josselin de Jong, 1958	
2	Угловые зерна кварца (<i>d</i> ≈ 0,48 мм)	Индиго-кармин	—	20	—	37,0	6,2	Simpson, 1962	
3	Стеклянные шарики (<i>d</i> ~ 0,4 мм)	NaCl	0,002	24	—	39,0	4,65	Rumer, 1962	
4	3%-ная суспензия бентонита	NaOH KOH Ca(OH) ₂ Ba(OH) ₂ Sr(OH) ₂ NaCl CaCl ₂ BaCl ₂ SrCl ₂ CsCl		25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	— — — — — — — — — —	— — — — — — — — — —	3,39 4,46 0,607 0,358 0,674 7,39 2,14 3,81 3,43 5,29	Gast, 1962	
5	Гель бентонита*	KCl	0,1	30	—	—	7,39	Husted, Low, 1954	
6	Паста литиевого бентонита*	LiCl	0,1	25	67,5	—	4,1	Dutt, Low, 1962	
7	Паста натриевого бентонита*	NaCl	0,1	25	67,5	—	3,69		
8	Натриевый бентонит*	NaOH	—	Комн. 0,15 0,015 0,0038 0,15 0,015 0,0038	61 61 61 75 75 75 75 77 74	— — — — — — — — — —	1,73 1,17 1,52 3,18 2,51 2,94 4,8 6,3	Van Schaik, Kemper, 1966	
9	Кальциевый бентонит*	CaCl ₂	0,075 0,0075 0,0019 0,075 0,0075 0,0019	— — — — — —	61 75 55 55 74 74 74	— — — — — — —	2,9 5,4 0,95 0,97 1,10 3,05 3,21 2,99		
10	Каолинитовая глина (мономинеральная), Донбасс	NaCl	—	Насыщ.	52,3 41,5 38,9 34,3 58,2	58,9 — — 48,5 65,5	7,64 5,56 4,93 5,44 7,18		
11	Монтмориллонитовая глина (мономинеральная), Амурская обл.	NaCl	—	—	114,3 114,3 58,2	77,6 77,6 65,5	7,65 4,52	Приклонский и Окнина, 1959	
12	Глина Кудиновского карьера Московской обл.	NaCl	0,017	20	25 25	— —	4,0 14,0	Антонов, 1954	
13	Чернозем, Полтавская обл.	KCl	—	Насыщ.	25	60	—	Чернов, 1939	
14	Чернозем деградированный, Мироновская опытная станция	KNO ₃ NaCl	— —	25	60 34 - 36	— <td>— —</td> <td>2,31 4,9</td> <td>Комарова, 1937</td>	— —	2,31 4,9	Комарова, 1937
15	Мореная бескарбонатная глина, Московская обл. (Q ₃)	CaCl ₂	0,75	—	17,0 20,0 17,0 15,0 33,5	— — — — 48,7	1,26 1,31 1,23 1,04 4,17	Briallang, 1965	
16	Майконская глина (монтмориллонит + гидрослюдя)	—	—	—	—	—	—		
17	Хватынская глина (каолинит + гидрослюдя)	NaCl	—	Насыщ.	40,0	53,4	6,73	Окнина, 1963	
18	Мел чистый Мел глинистый Мергель глинистый	—	—	Комн.	32,2 34,5 26,2	46,3 51,0 45,1	8,12 6,93 5,34		

№ п/п	Диффузионная среда	Диффундирующая соль	Концентрация соли, моль/л	t° , С	Влажность, %	Пористость, %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$, см ² /сек	Источник
<i>Б. Образцы с естественным сложением и влажностью</i>								
19	Современные морские илы, Балтийское море		—	Комп.	—	—	2 2,7	Kullenberg, 1952 Шишкина, 1966
20	Современные морские илы, Каспийское море		Морской воды Насыщ.	Комп.	37,2 41,5	49,8 52,5	5,91 5,45	
21	Морские илы новокаспийского времени (Q_4), Каспийское море	NaCl	"		25,1 26,7	42,2 42,2	3,94 2,78	Zatenaцкая, 1965
22	Современные морские илы, Атлантический океан		Морской воды	—	46 49	—	2,9 3,7	
23	Современные морские илы, Черное море			—	59	—	5,7	Шишкина, 1966
24	Морские илы новозеинского времени, Черное море (Q_3)				56	64,1	8,1	Окнина, 1963
25	Хвалынские морские глины, Заволжье (Q_3)				27 32 37 42	42,0 45,1 48,3 53,4	0,93 1,62 2,99 4,27	Приклонский и Окнина, 1956
26	Хазарские морские глины, Каспийское море (Q_2)	NaCl	Насыщ.	Комп.	27,9 29,9	43,6 44,9	4,52 3,94	Zatenaцкая, 1965
27	Морские глины, Карелия (Q_1)				98,5	75,2	11,32	Окнина, 1963
28	Морские глины, Каспийское море (N_2), скв. 4, глуб. (м): 367—373 415—421 451—463 535—544 615—623 681—688 780—787 836—843 864—871 871—878				22,3 20,1 19,0 20,0 15,8 13,9 12,3 10,1 9,5 14,9	41,1 — 34,5 36,3 30,3 29,2 27,5 24,6 20 30,4	4,75 4,28 2,20 2,78 0,93 1,74 1,85 1,31 1,04 1,27	Zatenaцкая, 1965
29	Тонкозернистый песок, скв. 4, глуб. 695—703 м	NaCl	Насыщ.	"	16,1	—	2,08	Zatenaцкая, 1965
30	Аральские континентальные глины, юг Западно-Сибирской низменности (N_1)		"	"	24,0	40,4	3,59	Zatenaцкая, 1963
31	Майконские морские глины, Предкавказье (Pg_3)		"	"	29,3 16,7	44,2 33,1	1,62 0,29	Окнина, 1963
32	Чеганские морские глины, юг Западно-Сибирской низменности (Pg_{2-3})		"	"	29,0	42,0	2,78	Zatenaцкая, 1963
33	Сионилловые морские глины, Киевская обл. (Pg_2)	NaCl	"	"	28,5	44,8	1,62 4,68	Приклонский и Окнина, 1960
34	Мел чистый, Воронежская обл. (Cr_2)		"	"	35,9	47,4	8,70	
35	Мел глинистый, Белоруссия (Cr_2)		"	"	32,9	49,0	6,02	
36	Мергель слабоглинистый, Воронежская обл. (Cr_2)		"	"	24,7	43,7	5,22	
37	Мергели глинистые, Верхне-Камский р-н (Р)		"	"	15,7 19,0 16,8 9,3	29,6 37,1 33,1 25,3	4,86 3,82 3,94 2,43	Окнина, 1964

Первое, что обращает на себя внимание при изучении данных табл. 14, это относительно узкие пределы варьирования величины коэффициентов диффузии электролитов в водонасыщенных образцах самых разнообразных горных пород и искусственных пористых сред. Они варьируют от $0,358 \cdot 10^{-6}$ до $8,12 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, а для одно- и двухвалентных хлоридных солей $0,93 \cdot 10^{-6}$ — $7,39 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Минимальные коэффициенты диффузии характерны для гидроокисей кальция, бария и стронция. Коэффициенты диффузии двухвалентных хлоридных солей, например хлористого кальция, несколько ниже, чем коэффициенты диффузии одновалентных хлоридных солей (хлористого натрия, хлористого калия и др.). В этом отношении наблюдается полная аналогия с диффузией в свободных растворах.

Учитывая широкое варьирование условий, в которых определялись коэффициенты диффузии, можно считать, что в нормальных условиях коэффициенты диффузии хлоридов одновалентных солей в пористых средах имеют величину $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, где n изменяется от 1 до 8.

В свободных растворах коэффициенты диффузии одно-одновалентных солей имеют величину $n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, где n изменяется в нормальных условиях от 1 до 2 или немного выше (табл. 2). Сопоставление коэффициентов диффузии в свободных растворах ($D = n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$) и в растворах, заключенных в пустотах пористых тел ($D = n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$), показывает, что коэффициенты молекулярной диффузии в пористых средах по своей величине значительно меньше, чем в свободных растворах. Это вполне понятно, так как при диффузии в водонасыщенных пористых средах вещество перемещается практически только в пределах водонасыщенных пор, ибо, как отмечалось, диффузационная проницаемость твердой фазы в нормальных условиях на много порядков ниже диффузционной проницаемости жидкой фазы.

Это означает, что объемная массоемкость пористых сред значительно ниже объемной массоемкости свободных растворов и непосредственно должна быть связана с пористостью сред, приобретающей в связи с этим значение их кинетической характеристики.

Логически нетрудно предвидеть, что пористая структура вещества должна влиять на процессы диффузии, во-первых и главным образом, из-за сокращения площади поперечных сечений, через которые происходит диффузия, и, во-вторых, из-за снижения градиентов концентрации вследствие извилистости диффузионных путей.

Чтобы оценить влияние пористости на диффузионные процессы, следует рассмотреть данные по диффузии газов в пористых средах (Репман, 1940). В этом случае влияние частичных сил имеет очень малое значение и им можно пренебречь. Данные эти показаны на рис. 3.1 и сведены в табл. 15.

Если обозначить через D_0 коэффициент диффузии газа в воздухе, а через D — коэффициент диффузии этого газа в пористой среде, то отношение D/D_0 можно использовать в качестве точной оценки замедляющего влияния пористой среды на диффузионные процессы.

Из табл. 15 и рис. 3.1 очевидна тесная зависимость величины D/D_0 от пористости, не имеющая, однако, линейного характера. Единственным резким отклонением от закономерного расположения точек на графике являются точки для образцов слюды, что, вероятно, можно связать с резко выраженным пластинчатым строением ее структурных элементов.

В том случае, когда единственным замедляющим фактором являлась бы пористость n , связь между D/D_0 и n выражалась бы уравнением прямой линии (A на рис. 3.1). Но это не так. В связи с этим Дж. П. Белл и П. Гросберг (Bell and Grosberg, 1961), основываясь на уравнении электропроводности Максвелла для хорошо проводящей сре-

ды с рассеянными в ней непроводящими сферами, предложили для математического описания данных Пенмана уравнение:

$$D/D_0 = \frac{2n}{3-n}.$$

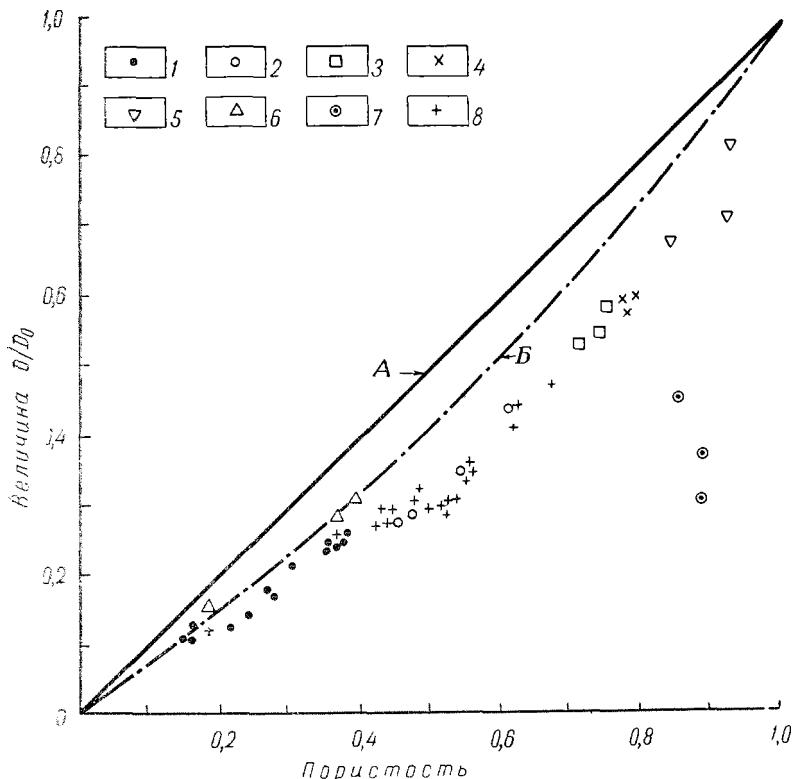


Рис. 3.1. Зависимость величин D/D_0 от пористости при диффузии газов (по Н. Л. Рептман, 1940):
1 — песок и песчаные смеси; 2 — каменная соль; 3 — тальк; 4 — каолин; 5 — диатомит; 6 — стеклянные шарики; 7 — слюда; 8 — подпочвенная глина

Таблица 15
Диффузия дисульфида углерода в пористых средах*
(по данным Н. Л. Раптман, 1940)

Вещество	n	\bar{n} , С	$\left(\frac{\bar{D}}{D_0}\right)$
Песчаная смесь	0,229	14,1	0,150
Стеклянные шарики	0,366	16,0	0,250
Песок	0,373	15,7	0,250
Смесь песка с подпочвенным грун- том	0,460	16,7	0,306
Каменная соль	0,523	16,2	0,336
Подпочвенная глина	0,526	15,8	0,336
Тальк	0,736	15,5	0,560
Каолин	0,777	16,5	0,599
Слюда	0,873	17,0	0,393
Диатомит	0,900	15,8	0,768

* \bar{n} , \bar{T}^0 и $\frac{\bar{D}}{D_0}$ — среднеарифметические значения пористости, температуры и величины отношения коэффициента диффузии газа в пористой среде и в воздухе.

На рис. 3.1 видно, что кривая Б, соответствующая этому уравнению, удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными только при величинах пористости, не превышающих 40 %. Большая же часть точек находится ниже кривой Б и тем более ниже прямой А, что указывает на более сложный характер влияния пористости на диффузионные процессы, чем предполагалось выше.

Следует отметить, что аналогия диффузии и электропроводности водонасыщенных пористых сред давно привлекала внимание исследователей (Schofield and Dakchinamurti, 1948; Klinkenberg, 1951; Григорьев, Козьмина и др., 1956). Однако природу замедляющего влияния пористых сред на диффузию на основе этой аналогии выяснить нельзя.

Р. Л. Келланд и др. (Cleland, Brinck and Shaw, 1964) экспериментально проверили гипотезу о замедляющем влиянии на диффузию в пористом стекле фрикционных процессов на границе неполярных жидкостей (они изучали диффузию четыреххлористого углерода в бензоле) и твердой фазы. В порах со средним диаметром 50 Å величина D/D_0 оказалась равной 0,131—0,159 (D и D_0 — коэффициенты диффузии CCl_4 в C_6H_6 при 25 °C в пористом стекле и в свободной жидкости соответственно). При этом коэффициент диффузии в центральной части пор D_p оказался по своей величине очень близким к коэффициенту диффузии в свободной жидкости [$D_p = (0,905—0,745) \cdot D_0$ при изменении концентрации CCl_4 от 0,00 до 0,9 объемной доли], а коэффициент диффузии в слое жидкости на границе с твердой фазой мощностью 4 Å был равен $(0,33—0,5) \cdot D_0$. Замедляющее влияние пограничного слоя в этом случае проявляется достаточно отчетливо. Следовательно, отклонение экспериментальных точек от линий А и Б на рис. 3.1 можно рассматривать как следствие проявления пограничного фрикционного слоя.

К аналогичным выводам пришли Д. А. Фридрихсберг и Л. В. Павлова, (1965), изучавшие диффузию одно-одновалентных электролитов различного состава и концентрации в водонасыщенных тонких пористых мембранах из целлофана и колloidия. Они получили эмпириическую зависимость:

$$D/D_0 = \frac{\gamma \cdot q}{\beta},$$

где γ — коэффициент, учитывающий изменение подвижности ионов в пограничных слоях жидкости, имеющих повышенную вязкость, q — коэффициент, учитывающий изменение концентрации диффундирующих ионов по сравнению с их концентрацией в свободном растворе, β — структурный коэффициент, учитывающий наличие непроводящего скелета.

Р. Г. Гаст (Gast, 1963), изучая диффузию электролитов в системе 3 % бентонит — вода, обнаружил, что электростатическое притяжение является главным фактором, контролирующим скорость диффузии электролитов. При снижении до минимума электростатического эффекта скорость диффузии сильно возрастает.

Основываясь на всех этих работах, можно сделать вывод, что пористая среда действует на диффундирующую через нее вещество разными путями: оказывается замедляющее влияние не только непроводящего скелета и извилистости диффузионных путей, но и пограничного слоя с существенно пониженной диффузионной проницаемостью.

Интересно сравнить данные по диффузии хлористого натрия в водонасыщенных горных породах с диффузией газов в пористых телах. Разница очевидна: в первом случае должны проявляться силы электростатического притяжения, во втором случае их значение минимально. С этой целью графически отобразим зависимость D/D_0 от пористости для образцов горных пород с естественным сложением, основываясь на данных табл. 14 (рис. 3.2).

Сравнивая рис. 3.1 и 3.2, обнаруживаем, что разброс точек в последнем случае очень велик, тем не менее между D/D_0 и пористостью существует статистически значимая корреляция (коэффициент корреляции D/D_0 по n равен 0,694), а линия регрессии описывается уравнением:

$$\frac{D}{D_0} = 0,995 \cdot n - 0,167. \quad (3.1)$$

На рис. 3.2 она показана пунктиром (линия В), линии А и Б означают то же, что и на рис. 3.1. Линия регрессии располагается параллельно линии А, что указывает на определяющую в среднем роль пористости в снижении диффузионной проницаемости горных пород.

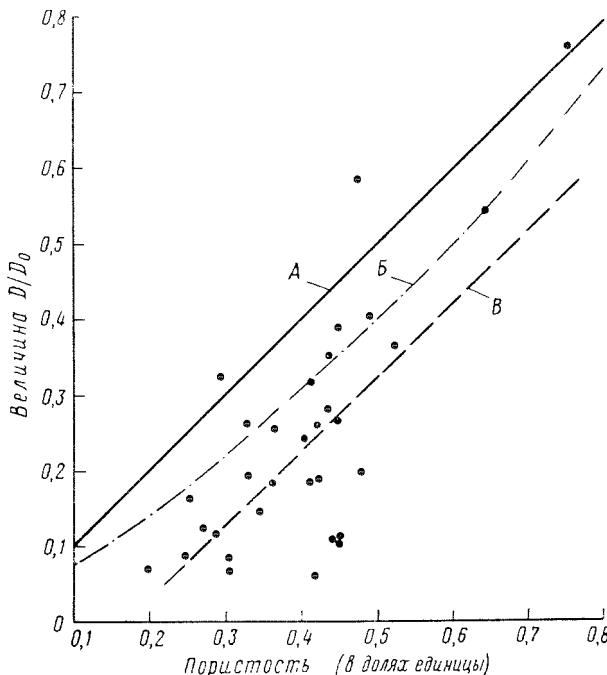


Рис. 3.2. Зависимость величины D/D_0 от пористости образцов горных пород с естественным сложением:
 $D/D_0 = 0,995 \cdot n - 0,167$

Среднеарифметические величины пористости и отношения D/D_0 равны 0,41 и 0,241 соответственно. В табл. 15 указанной величине пористости соответствует величина D/D_0 , заключенная в пределах от 0,250 до 0,306, вероятнее всего $\sim 0,275$. Это число превышает, хотя и не очень значительно, величину D/D_0 для горных пород (0,241), что указывает на дополнительную сравнительно с неполярными диффундирующими веществами причину замедления диффузии электролитов в пористых средах. Вероятно, что в этом случае сказывается электростатическое структурирование водной фазы на ее границе с дисперсными средами, сообщающее воде повышенную вязкость, а следовательно, пониженную диффузционную проницаемость. Эффект этот более отчетливо обнаруживается, если сравнивать не средние значения пористости и D/D_0 , а отдельные их значения.

Из табл. 14, раздел Б следует, что величина коэффициентов диффузии электролитов в водонасыщенных пористых средах от геологического возраста непосредственно не зависит. Этот вывод легко получить, если сравнить коэффициенты диффузии хлористого натрия в глинистых породах палеогенового, неогенового и четвертичного возраста. Зависи-

мость диффузионной проницаемости горных пород от их геологической истории проявляется через изменение во времени таких характеристик, как пористость, структура, минералогический состав. В этом отношении показательны данные Н. П. Затенацкой (1965), изучившей изменение диффузионной проницаемости глинистых пород неогенового возраста по разрезу скв. № 4 (Каспийское море), находящихся на разной стадии эпигенетического уплотнения (табл. 14).

Из табл. 14 следует также вывод, что карбонатные породы (ил, мергели, карбонатные глинистые породы) обладают повышенной диффузионной проницаемостью. На это обстоятельство уже обращали внимание С. И. Долгов и З. И. Каменева (1937), В. А. Приклонский и Н. А. Окнина (1960).

В горных породах диффузионная миграция солей происходит в основном через водную фазу. Это означает, что диффузионная проницаемость горных пород должна зависеть от содержания в них влаги. Количество последней очень сильно варьирует в породах зоны аэрации и, в частности, в почвенном слое. Это предопределило интерес многих исследователей к вопросу о влиянии влагосодержания на диффузионную проницаемость горных пород и почв (Долгов и Каменева, 1937; Прохоров, 1962, 1963; Прохоров и Чай Даинь-ин, 1963; Nakayama and Jackson, 1963; Peck, 1964; Rombkens and Bruse, 1964; Мельникова и Прохоров, 1965).

Исследования с применением «меченых» атомов позволили установить, что диффузия в водной фазе пород не прекращается даже при содержании в них влаги, соответствующем воздушно-сухому состоянию. При этом, чем больше объемная влажность, тем больше коэффициенты диффузии, величина которых в общем случае на 2—3 порядка ниже величины коэффициентов диффузии в водонасыщенных породах (табл. 16).

Таблица 16
Диффузия Sr⁹⁰ в почве с низкой влажностью
(по М. К. Мельниковой и В. М. Прохорову, 1965)

Плотность почвы, г/см ³	Влажность, %		<i>D · 10¹⁰, см²/сек</i>	Средняя толщина водной пленки, Å
	весовых	объемных		
1,10	1,60	1,76	3,7 ± 0,1	5,0
1,28	1,22	1,56	2,6 ± 0,3	3,8
1,05	1,34	1,41	2,1 ± 0,1	4,2
1,06	1,08	1,14	0,5	3,4

В заключение следует отметить, что молекулярная диффузия в водонасыщенных пористых средах происходит главным образом через водную фазу таких сред и медленнее, чем в свободных растворах. Степень этого замедления зависит от пористости сред, которую можно назвать эффективной и которая отражает не только влияние твердого скелета, но и пограничных слоев жидкости с существенно пониженной диффузионной проницаемостью.

Обозначив через *m* эффективную пористость, перепишем уравнения диффузии Фика 1.1 и 1.7 с учетом этого фактора:

$$J = -m \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}; \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3.3)$$

где *D* — коэффициент диффузии в водонасыщенной пористой среде.

Слоистые среды

До сих пор предполагалось, что диффузия происходит в однородных, сплошных или пористых средах с единым для всей среды коэффициентом диффузии. В реальных геологических обстановках резко преобладающее распространение имеют неоднородные среды. Причины неоднородности могут быть различными. Для седиментационных бассейнов наиболее характерна регионально выдержанная слоистость горных пород, выражаясь в чередовании в вертикальном разрезе слоев различного литологического состава, уплотнения и порозности. Нередко уплотненные глины залегают на кавернозных или трещиноватых известняках и т. д., т. е. в разрезе чередуются толщи пород с возможно неоднородной диффузионной проницаемостью. Пример такой неоднородной двухслойной среды изображен на рис. 3.3: на водонасыщенном пористом слое 1 с коэффициентом диффузии D_1 залегает также водонасыщенный пористый слой 2 с коэффициентом диффузии D_2 .

Пусть в каждом из слоев по-прежнему выполняется основное уравнение одномерной диффузии:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad (\text{см. 1.7})$$

где D_i — коэффициент диффузии в водонасыщенной пористой среде (D_1 или D_2).

Для решения этого уравнения нужно найти надлежащие граничные условия на контакте слоев. С этой целью можно использовать закон сохранения вещества, в соответствии с которым диффузионный поток, поступающий к контакту слоев снизу, должен быть равен диффузионному потоку, уходящему от контакта слоев вверх:

$$J_1(x=0) = J_2(x=0). \quad (3.4)$$

В соответствии с первым законом Фика данное равенство запишется в виде:

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}. \quad (3.5)$$

Приняв, что в момент времени $\tau=0$ все диффундирующее вещество равномерно распределено в слое 1, получим начальное условие:

$$\begin{aligned} c_1(x < 0, \tau=0) &= c_0; \\ c_2(x > 0, \tau=0) &= 0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Кроме того, на границе слоев не должно быть скачка концентрации:

$$c_1(x=0, \tau) \equiv c_2(x=0, \tau). \quad (3.7)$$

Сформулированные краевые условия соответствуют частному случаю диффузионной системы, ограниченной с одной стороны и неогра-

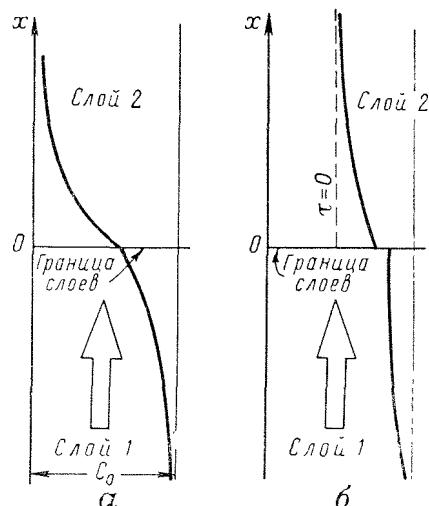


Рис. 3.3. Распределение концентрации диффундирующего вещества в двухслойной системе:
стрелка — направление диффузии

ниченно протяженной в другую сторону. Решение уравнения (1.7) для такой системы можно получить в виде (Хауффе, 1962):

$$c_1(x, \tau) = c_0 \left\{ \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}} - \left[1 - \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}} \right] \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}\tau} \right) \right\} \quad \text{при } x < 0;$$

$$c_2(x, \tau) = c_0 \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}\tau} \right) \right] \quad \text{при } x > 0. \quad (3.8)$$

Подстановка в эти уравнения $x=0$ дает выражение:

$$c(0, \tau) = c_0 \cdot \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}}. \quad (3.9)$$

Данное выражение показывает, что концентрация на границе слоев постоянна и равна правой части уравнения.

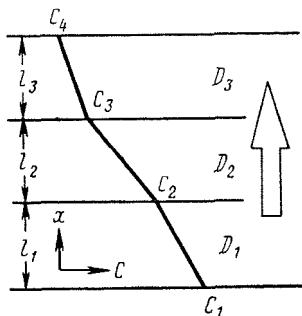


Рис. 3.4. Установившаяся диффузия через многослойную толщу водонасыщенных пород с различными коэффициентами диффузии:
стрелка — направление диффузии

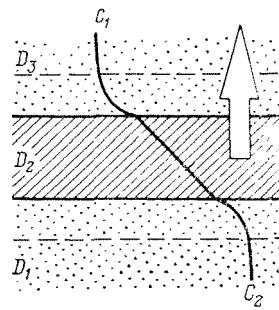


Рис. 3.5. Установившаяся диффузия через толщу глинистых пород (по E. R. G. Eckart and R. M. Drake, 1959):
 $c_2 > c_1$; стрелка — направление диффузии

При $D_1=D_2$ уравнение (3.9) сводится к простому случаю диффузии в одномерной системе. На рис. 3.3, а показана функция $c(x, \tau)$ для случая, когда $D_2 > D_1$.

Практически возможны случаи диффузии в двухслойной системе, когда на границе слоев возникает скачок концентрации, но выполняется требование равенства химических потенциалов по обеим сторонам границы (Хауффе, 1962). В таких случаях соответствующие функции имеют вид, изображенный на рис. 3.3, б. Из рассмотренного выше следует, что в системе, состоящей из чередующихся слоев с различной диффузионной проницаемостью, кривая распределения дифундирующего вещества может иметь на границах слоев локальные перегибы или даже разрывы, что отличает ее от простой монотонно убывающей функции, описывающей диффузию в однородных средах.

Рассмотрим также многослойную систему водонасыщенных пород с коэффициентами диффузии $D_1, D_2, D_3 \dots$ (рис. 3.4) и с установившейся диффузией. Примем, что и в данном случае в каждом слое выполняется первый закон Фика. При этих условиях для установившейся диффузии в слоях 1, 2, 3 ... применимы уравнения:

$$q_1 = D_1 \cdot m_1 \frac{c_1 - c_2}{l_1}; \quad (3.10)$$

$$q_2 = D_2 \cdot m_2 \frac{c_2 - c_3}{l_2}; \quad (3.11)$$

$$q_3 = D_3 \cdot m_3 \frac{c_3 - c_4}{l_3}; \quad (3.12)$$

где q_i — диффузионный поток в слое i ($i=1, 2, 3\dots$), D_i , m_i , l_i — коэффициент диффузии, эффективная пористость и мощность слоя, c_i и c_{i+1} — концентрация диффундирующего вещества на границах слоя.

Так как диффузионный поток установившийся, то $q_1=q_2=q_3=\dots q$. Сложение уравнений (3.10—3.12) дает:

$$c_1 - c_4 = q \left(\frac{l_1}{m_1 D_1} + \frac{l_2}{m_2 D_2} + \frac{l_3}{m_3 D_3} \right). \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) можно обобщить на любое число слоев.

Частным случаем такой трехслойной системы является система, показанная на рис. 3.5: толща глинистых, фильтрационно непроницаемых пород разделяет два водоносных горизонта, сложенных песками, заключающими поровые воды с концентрацией растворенного вещества в них c_1 и c_2 , причем $c_2 > c_1$. Скорость движения воды в обоих горизонтах обеспечивает полное конвективное перемешивание подземных вод, вследствие чего в водоносных горизонтах градиенты концентрации не наблюдаются.

На указанном рисунке показана упрощенная картина распределения концентрации растворенного вещества в рассматриваемой системе, достигшей стадии установившейся диффузии. В глинистой толще, в отличие ее от водоносных горизонтов, наблюдается градиент концентрации. В каждом же водоносном горизонте на контакте с глинистой толщей формируется слой небольшой мощности, в пределах которого концентрация диффундирующего вещества резко меняется.

Из уравнений (3.8) и (3.13) следует, что неоднородность коэффициентов диффузии разных слоев водонасыщенных горных пород может быть учтена как при установившейся, так и при неустановившейся диффузии. Однако в общем случае степень влияния этой неоднородности на характер диффузионных кривых распределения концентрации не слишком велика, так что при региональных геохимических исследованиях можно нередко исходить из предположения, как это делается в динамике подземных вод, что толщи осадочных отложений, выполняющих седиментационные бассейны, диффузионно однородны.

ЛИТЕРАТУРА

- Антонов П. Л. О диффузионной проницаемости некоторых глинистых пород. В сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа», вып. II. Гостоптехиздат, 1954.
- Брилинг И. А. Об ионном обмене в глинах в процессе диффузионного продвижения солей. «Вестн. Моск. ун-та», № 5. «Геология», 1965.
- Затенская Н. П. Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. М., изд-во АН СССР, 1963.
- Затенская Н. П. Экспериментальные данные по диффузии солей в глинистых породах. В сб. «Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага». Изд-во «Наука», 1965.
- Комарова Н. А. О диффузии солей в почвах. «Проблемы советского почвоведения», № 4, 1937.
- Мельникова М. К., Прохоров В. М. О диффузии катионов в воздушно-сухой почве. «Коллоидный журнал», т. XXVII, № 3, 1965.
- Окнина Н. А. Процессы диффузии и диффузионного выщелачивания солей в глинистых и мелоподобных породах. Сб. «Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза». Изд-во АН СССР, 1963.
- Приклонский В. А., Окнина Н. А. К вопросу о диффузии солей в глинистых породах. В сб. «Вопросы инженерно-геологического изучения глинистых горных пород СССР». Изд-во АН СССР, 1952.
- Приклонский В. А., Горькова И. М., Окнина Н. А., Реутова Н. С., Чепик В. Ф. Инженерно-геологические особенности хвалынских глинистых пород в связи с условиями их формирования. Изд-во АН СССР, 1956.
- Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. В сб. «Проблемы гидрогеологии». Госгеолтехиздат, 1960.

Прохоров В. М. О диффузии стронция-90 в почве и песке. «Радиохимия», т. IV, вып. 2, 1962.

Прохоров В. М. Диффузия ионов в адсорбирующей дисперсной среде. «Коллоидный журнал», т. 25, вып. 1, 1963.

Прохоров В. М., Чай Даинь-ин. Диффузия Ce^{144} в почве. «Почловедение», № 7, 1963.

Фридрихсберг Д. А., Павлова Л. В. Связь коэффициентов диффузии с электрокинетическими свойствами мембран. «Коллоидный журнал», т. XXVII, № 1, 1965.

Хаупфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Часть первая. Перев. с немецк. Изд-во иностр. лит., 1962.

Чернов В. А. Количественные закономерности диффузии анионов в почвах. «Тр. Почв. ин-та им. Докучаева», 1939, т. XX.

Шинкина О. В. К определению интенсивности обмена химическими элементами на границе раздела придонные воды — морские осадки. Сб. «Химические процессы в морях и океанах». Изд-во «Наука», 1966.

Husted R. F., Low P. F. Ion diffusion in bentonite. Soil Science, v. 77, No. 5, 1954.

De Josselin de Jong D. Longitudinal and transverse diffusion in granular deposits. Amer. Geophys. Union, Trans., v. 39, No. 1, 1958.

Klinkenberg L. J. Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks. Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 62, No. 6, 1951.

Kullenberg B. On the salinity of the water contained in marine sediments. Medd. Oceanographic Inst. Göteborg, v. 21, 1952.

Nakayama F. S., Jackson R. D. Diffusion of tritiated water in soils. Soil. Sci. Soc. America Proc., v. 27, No. 3, 1963.

Peck A. J. The diffusivity of water in a porous material. Austral. J. Soil Research, v. 2, No. 1, 1964.

Penniman H. L. Gas and vapor movements in the soil. I. Diffusion of vapors through porous solids. J. Agr. Sci., v. 30, 1940.

Romkens M. J. M., Bruce R. R. Nitrate diffusivity in relation to moisture content of non-adsorbing porous media. Soil Science, v. 98, No. 5, 1964.

Rumer R. R. Longitudinal dispersion in steady and unsteady flow. Proc. Amer. Soc. Civil Eng., v. 88, n. HY4, 1962.

Schaik J. C., Kemper W. D. Chloride diffusion in clay—water systems. Soil. Sci. Soc. America Proc., v. 30, No. 1, 1966.

Schofield R. K. and Dakshinamurti C. Ionic diffusion and electrical conductivity in sands and clays. «Discussion of the Faraday Society», No. 3, 1948.

Simpson E. S. Transverse dispersion in liquid flow through porous media. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 411—C, Wash. 1962.

Bell J. P. and Grosberg P. Diffusion through porous materials. Nature, v. 189, No. 4769, 1961.

Cieland R. L., Brinck J. K., Shaw R. K. Effects of adsorption on diffusion in porous (Vycor) Glass. J. Phys. Chem., v. 68, No. 10, 1964.

Duffel S. Diffusion and its relation to ore deposition. Econ. Geol., v. 32, No. 4, 1937.

Dutt G. R., Low Ph. F. Diffusion of alkali chlorides in clay—water systems. Soil Science, v. 93, No. 4, 1962.

Eckert E. R. G. and Drake R. M. Heat and mass transfer. 1959.

Garrels R. M., Dreyer R. M. and Howland A. L. Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 60, No. 12, p. I, 1949.

Gast R. G. An interpretation of self-diffusion measurements of cations in clay—water systems. J. Colloid. Sci., 17, No. 5, 1962.

Gast R. G. Relative effects of tortuosity, electro-static attraction and increased viscosity of water on self-diffusion rates of cation in bentonite—water systems. В кн.: «International Clay Conference, Stockholm», 1963, Proceedings ..., New York, 1963.

Глава IV

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

Геологические модели

В предшествующих главах рассмотрены закономерности диффузии в различных средах, необходимые и достаточные для того, чтобы оценить реальное значение молекулярно-диффузионных процессов в переносе минерального вещества в подземных водах седиментационных бас-

сейнов в геологическое время. Оценка эта (и притом количественная) необходима прежде всего потому, что процессы молекулярной диффузии протекают всюду, где есть градиенты химического потенциала, а последние свойственны всем седиментационным бассейнам без исключения.

В самом деле, подземные воды в любом бассейне находятся в условиях непрерывного воздействия планетарных полей: гравитационного и геотемпературного, определяющих неоднородность химических потенциалов в вертикальном разрезе бассейнов и вызывающих бародиффузационную и термодиффузционную миграцию и разделение минерального вещества. Кроме того, в подавляющем большинстве седиментационных бассейнов существуют региональные концентрационные поля, формирующиеся под влиянием региональных сгущений минерального вещества в твердых или жидких фазах.

К числу минеральных сгущений относятся в первую очередь галогенные формации, слагаемые хлоридными (галит, калийные соли и т. п.) и сульфатными (гипс, ангидрит, тенардит и т. п.) породами, которые отличаются от всех других горных пород высокой растворимостью. Вследствие этого на границе галогенных пород с водной фазой формируется и постоянно существует пограничный слой жидкости с высокой концентрацией минерального вещества, слагающего растворимые горные породы. Концентрация эта постоянна и равна концентрации насыщения в данных термодинамических условиях. К сгущениям минерального вещества в жидкой фазе горных пород относятся ископаемые морские воды и рапа солеродных водоемов.

Геологически длительное существование таких пограничных слоев или ископаемых вод высокой концентрации должно обусловить геологически длительную диффузационную миграцию минерального вещества в направлениях снижения его концентрации. Этот процесс не может не оказать влияния на региональные гидрогеохимические поля седиментационных бассейнов. Строение таких полей в каждом бассейне имеет индивидуализированный характер и находится в зависимости от геологической истории и структуры бассейна, от возраста, состава и положения галогенных формаций и ископаемых вод в вертикальном разрезе бассейна. Рассмотрение относительной роли всех возможных факторов формирования гидрогеохимических полей бассейнов удобнее производить по каждому бассейну в отдельности с учетом его специфических особенностей.

В настоящем разделе работы нами рассматриваются молекулярно-диффузационная миграция минерального вещества в поровых водах осадочных формаций в геологическое время применительно к двум принципиальным моделям диффузии.

Во-первых, рассмотрим диффузию хлористого натрия из слоя каменной соли в слой водонасыщенной породы неограниченной мощности или (что в принципе то же самое) диффузию его из слоя воды с большей соленостью в неограниченный слой воды с меньшей соленостью. Это рассмотрение необходимо для получения представления о значимости процессов диффузационного засоления подземных вод при наличии источников минеральных солей и при условии, что все другие возможные факторы влияния на засоление не оказывают.

Во-вторых, рассмотрим диффузию хлористого натрия из толщи горных пород, содержащих концентрированные поровые воды, в толщу горных пород, содержащих непрерывно сменяющуюся пресную воду. Это рассмотрение необходимо, чтобы пролить свет на историю минерального вещества так называемых ископаемых подземных вод.

Различие этих двух моделей очевидно: в первом случае подземные воды обогащаются минеральным веществом за счет твердой фазы, или за счет более минерализованных вод, во втором случае происходит пол-

ное или частичное обессоливание первоначально концентрированных подземных вод без сопутствующего засоления пресных подземных вод.

Предварительно сделаем необходимые упрощающие предположения, в равной степени относящиеся к обеим геологическим моделям диффузии.

1. Скорость водной фазы горных пород равна нулю. Это означает, что поровые воды горных пород как водоносных, так и водоупорных, фильтрации и свободной конвекции не подвержены. В действительности, эти формы перемещения свойственны, хотя и в очень разной степени, всем поровым водам седиментационных бассейнов и, как известно из теории физико-химической гидродинамики, оказывают большое влияние на массоперенос в жидких фазах. По этой причине данному вопросу посвящена особая глава.

2. Геометрия пластовых систем седиментационных бассейнов, характеризующихся очень большой протяженностью по простиранию и падению и относительно малой мощностью, позволяет рассматривать их как неограниченные в плане пластиобразные тела. Это означает, что изменение термодинамических параметров (концентрации, давления, температуры) происходит только в одном направлении, а решение проблем массопереноса в покоящихся подземных водах можно свести к одномерным, относительно легко решаемым задачам.

3. Пористые среды являются изотропными. При решении задач одномерной диффузии это условие равнозначно отсутствию слоистости осадочных толщ, ибо жидкие фазы диффузионно всегда изотропны, а изменение диффузационной проницаемости в направлении диффузии может быть только следствием существенного изменения пористости диффузионных сред. Если чередуются слои с резко различной пористостью, то можно принять, что суммарная скорость диффузионных процессов, как и всех процессов выравнивания, будет определяться скоростью диффузии в слое с минимальной пористостью. Ниже рассматривается диффузия в средах с минимальной (глина: $D=1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $m=0,1$) и максимальной (песок: $D=7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $m=0,3$) диффузционной проницаемостью. Эта проницаемость любой слоистой системы будет находиться в указанных пределах. Очевидно, соответствующие интерполяции затруднений не представляют.

4. Диффузионные среды в химическом и физико-химическом отношении инертны, т. е. не реагируют с дифундирующими веществом. В реальных бассейнах химические и физико-химические взаимодействия всегда имеют место, но проявляются в очень разной степени. Учитывать их необходимо при анализе массопереноса в конкретных бассейнах.

5. Давление и температура в пределах диффузионных систем не варьируют, а внешние силы на них влияния не оказывают. Это условие имеет временный характер, поскольку в дальнейшем нами дается оценка влияния геотермального и геогравитационных полей на молекулярно-диффузионный перенос в подземных водах. При первом же рассмотрении принимается, что температура и давление во всей системе имеют нормальную величину ($t=25^\circ\text{C}$, $p=1 \text{ atm}$).

6. Молекулярно-диффузионный перенос минерального вещества протекает без перерывов или изменения интенсивности с момента его возникновения до настоящего времени. В реальных седиментационных бассейнах это предположение выполняется, вероятно, очень редко из-за их сложной геологической истории. Последняя должна учитываться при анализе процессов массопереноса в конкретных бассейнах, в общем же случае ее учесть затруднительно.

Выше отмечалось, что молекулярная диффузия в жидкой фазе пористых сред ограниченного размера описывается уравнениями диффузии Фика. В этой связи возникает вопрос, можно ли переносить результаты диффузионных измерений, полученные на образцах малого раз-

мера и в малые промежутки времени, на геологические толщи очень большой мощности и на геологическое время, исчисляемое миллионами, десятками и даже сотнями миллионов лет?

На этот вопрос может быть дан только положительный ответ, поскольку механизм молекулярной диффузии — тепловое хаотическое движение частиц — ни в какой связи с размерами диффузионной системы не находится. Единственное условие процесса — наличие в системе градиента концентрации. Кинетические параметры диффузионных процессов в виде коэффициентов диффузии, как показывают теоретические и экспериментальные исследования, в изотропных системах от размеров последних также не зависят.

Первая модель

Рассмотрим случай, когда на пласте каменной соли А залегает гольца пористых горных пород Б неограниченной мощности (рис. 4.1). Породы насыщены водой с очень малой концентрацией хлористого натрия c_0 *. Обозначим химический потенциал хлористого натрия в твердой фазе через μ^A , а в поровых водах через μ^{B_w} . Тогда в изобарно-изотермической установке $\mu^A > \mu^{B_w}$, так как в этом случае величина химического потенциала является функцией только концентрационно зависимой его части, равной $RT \cdot \ln c$.

Под влиянием разности химического потенциала ($\mu^A - \mu^{B_w}$) соль начинает растворяться, причем растворение ее идет по диффузионной кинетике (Здановский, 1956). На поверхности растворяющейся соли концентрация хлористого натрия в жидкой фазе равна концентрации насыщения c_s , а химические потенциалы растворенного вещества в насыщенном растворе μ^{B_s} и в твердой фазе μ^A имеют одно и то же значение:

$$\mu_s^B = \mu^A.$$

Разность химического потенциала ($\mu^{B_s} - \mu^{B_w}$) вызовет диффузию хлористого натрия в водной фазе водонасыщенных пористых пород. Задача состоит в том, чтобы найти зависимость между концентрацией хлористого натрия c в пористой среде и временем t для точки, находящейся на расстоянии x от поверхности соли. По существу необходимо решить уравнение неуставновившейся диффузии Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

для начальных и граничных условий:

$$c = c_s \text{ при } x = 0 \text{ и } t > 0;$$

$$c = c_0 \text{ при } x > 0 \text{ и } t = 0$$

Это решение, как известно, имеет вид:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{см. 1.24})$$

Концентрация хлористого натрия в его насыщенном растворе при $25^\circ C$ $c_s = 0,36 \text{ г/см}^3$. Для водонасыщенной пористой среды, сложенной песком с эффективной пористостью $m = 0,3$, коэффициент диффузии $D_w = 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Для водонасыщенной пористой среды, представленной сильно уплотненной глиной с эффективной пористостью $m = 0,1$, $D_r = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Вблизи фронта дифундирующего вещества вели-

* Последнее условие совсем не обязательно. c_0 может иметь любую величину меньшую c_s . Полагая c_0 очень малой, мы ограничиваем рассмотрение случаем, когда седиментационные бассейны находятся на континентальной стадии своего развития в условиях инфильтрационного питания подземных вод.

чины $\frac{c - c_0}{c_s - c_0} \approx 0,001$. Таким образом, $\text{erfc}(z) \approx 0,001$, а $z = 2,3$ (см. таблицу функции $\text{erfc}(z)$). Из (1.24) получается расчетное уравнение:

$$x = 4,6 \sqrt{D \cdot \tau}. \quad (4.1)$$

Решение этого уравнения для приведенных значений $D_{\text{п}}$ и $D_{\text{г}}$ и геологического времени τ дает мощности молекулярно-диффузационных зон, формирующихся в покоящихся поровых водах при выполнении условий, указанных в предшествующем параграфе.

Результаты вычислений приведены в табл. 17 (ст. 3 и 4).

Таблица 17

Диффузионно-молекулярный перенос хлористого натрия в подземных водах седиментационных бассейнов в геологическое время
($t = 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$)

Геологический период	Длительность с начала периода*, млн. лет	Мощность диффузационной зоны, км		Количество продиффундированной соли, m/m^2		Эквивалентная мощность выщелоченной соли, м	
		Песок	Глина	Песок	Глина	Песок	Глина
Плейстоцен	2	0,9	0,4	25,5	3,2	11,8	1,5
Неоген	26	3,5	1,3	92,0	11,6	42,6	5,37
Палеоген	67	5,6	2,0	147,4	18,6	68,2	8,6
Мел	137	8,0	3,0	210,8	26,7	97,5	12,7
Юра	195	9,5	3,6	251,8	31,8	116,0	14,7
Триас	240	10,5	4,0	279,0	35,2	129,0	16,4
Пермь	285	11,5	4,4	302,0	38,4	139,6	17,7
Карбон	340	12,6	4,7	332,0	42,0	153,6	19,4
Девон	410	13,8	5,2	364,0	46,2	168,3	21,4
Силур	440	14,3	5,4	377,0	47,8	174,4	22,1
Ордовик	500	15,3	5,8	403,0	51,0	186,5	23,6
Кембрий	570	16,3	6,2	430,0	54,4	198,5	25,2

* По Г. Д. Афанасьеву и др. (1964).

Распределение концентрации диффундирующей соли по высоте водонасыщенной толщи пористых пород показано на рис. 4.1.

Однако интерес представляют не только мощности молекулярно-диффузационных зон, сформировавшихся в геологическое время разной длительности, но и количество соли, перешедшей из твердой фазы в жидкую за это время.

В соответствии с первым законом Фика количество соли, продиффундированной через единичную площадку, нормальную к направлению диффузии, за время $d\tau$ составит:

$$dq = -m \cdot D \frac{\partial c}{\partial x} \cdot d\tau. \quad (4.2)$$

Из уравнения (1.24), приняв для простоты записи $c_0 = 0$, найдем:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[c_s \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right] = -\frac{c_s}{\sqrt{\pi D\tau}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}. \quad (4.3)$$

В результате преобразований уравнение (4.2) примет вид:

$$dq = m \cdot D \frac{c_s}{\sqrt{\pi D\tau}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D\tau}} \cdot d\tau. \quad (4.4)$$

Интегрируя это выражение по τ в пределах от 0 до τ , получим для площадки, расположенной на уровне $x=0$, т. е. на границе растворяющейся соли:

$$q|_{x=0} = 2m \cdot c_s \sqrt{\frac{D \cdot \tau}{\pi}}. \quad (4.5)$$

Результаты вычислений по этой формуле приведены в табл. 17 (ст. 5 и 6). В данном случае, как и выше, были приняты следующие значения расчетных величин: $c_s = 0,36 \text{ г/см}^3$; $m_r = 0,1$; $D_r = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$; $m_n = 0,3$; $D_n = 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Индекс Г относится к глинам, индекс П — к пескам. В таблице указаны количества соли, продиффундировавшей через площадку в 1 м^2 за время, прошедшее с начала каждого геологического периода до настоящего времени.

В той же табл. 17 (ст. 7 и 8) указаны мощности выщелоченной каменной соли (высота столба соли с основанием 1 м^2), эквивалентные количествам продиффундировавшей соли. При их исчислении плотность каменной соли принята равной $2,163 \text{ т/м}^3$. Числа эти характеризуют интенсивность водно-диффузационной подземной денудации соляных формаций в рассмотренных выше условиях.

В табл. 17 (ст. 3—8) представлены числа, находящиеся в резком противоречии с привычными представлениями о медленности, незначительности диффузационных процессов, которые широко распространены в научной литературе, особенно геохимической, но никогда не были обоснованы точной количественной оценкой явления.

Числа эти не несут ложной информации, они вполне правдоподобны. Их вычисление сделано на основе уравнения диффузии Фика, являющегося математической формулировкой одного из процессов выравнивания, теоретически и экспериментально проверенных на макроскопических моделях самого разнообразного размера. Коэффициенты же диффузии были измерены на образцах горных пород с естественным расположением и влажностью, контактирующих по нижней своей поверхности с твердой фазой — каменной солью. Подобие экспериментальной и расчетной моделей в данном случае полное, хотя и не обязательное, так как величина коэффициентов молекулярной диффузии от геометрической схемы их определения не зависит.

В целом изучение табл. 17 позволяет сделать ряд выводов.

1. Ниже зеркала грунтовых вод все породы осадочного чехла седиментационных бассейнов водонасыщены и, следовательно, в значительной степени диффузионно проницаемы независимо от литологического состава (коэффициент диффузии хлористого натрия имеет для всех водонасыщенных пород порядок $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$). Наличие в разрезе седиментационных бассейнов галогенных пород, особенно хлоридных, должно сопровождаться диффузионным выщелачиванием и расщеплением хлористого натрия и других солей.

В результате этих процессов в покоящихся подземных водах седиментационных бассейнов неизбежно должны формироваться молеку-

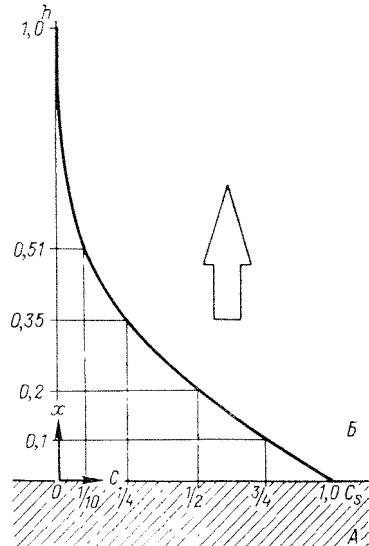


Рис. 4.1. Схема первой модели молекулярно-диффузионного массопереноса:

c — концентрация растворенного вещества в поровых водах; c_s — концентрация насыщения; h — мощность диффузионной зоны; А — пласт соли; Б — пористая водонасыщенная среда; стрелка — направление диффузии

лярно-диффузионные зоны, мощность которых, исчисляемая от границ растворяющихся пород, может достигать в зависимости от геологического возраста галогенных формаций и от диффузионной проницаемости горных пород очень больших величин (многих километров).

В общем случае более реальными представляются мощности, указанные в таблице (ст. 4), так как трудно представить себе, основываясь на эмпирических данных, бассейны, лишенные глинистых пород. Но и в этом случае мощности диффузионных зон значительны и при мезозойском или палеозойском возрасте галогенных формаций соизмеримы с мощностью осадочных чехлов реальных седиментационных бассейнов. В тех случаях, когда на галогенных формациях залегают мощные толщи карбонатных пород, характеризующихся, как правило, высокой диффузионной проницаемостью, вступают в силу числа таблицы (ст. 3).

2. Распределение концентрации диффундирующего вещества в молекулярно-диффузионной зоне показано на рис. 4.1. Оно отличается вполне закономерной правильностью.

Наибольшая концентрация c_s , равная концентрации насыщения, приурочена к поверхности растворяющегося тела. Выше концентрация убывает по экспоненциальному закону. Она убывает вдвое на высоте 0,2 мощности диффузионной зоны. Граница между рассолами и солеными водами (если принять граничное между ними значение концентрации равное 35 г/л) располагается в средней точке диффузионной зоны. Выше этой точки концентрация принимает все значения, свойственные соленым водам, убывая до минимума c_0 у верхней границы диффузионной зоны.

Важно отметить одно обстоятельство: при неограниченной мощности диффузионной среды концентрация диффундирующего вещества в покоящихся поровых водах горных пород закономерно убывает по мере удаления от поверхности растворяющегося тела. Следовательно, в реальных седиментационных бассейнах факт изменения концентрации минерального вещества в подземных водах от рассольной до очень малой не является однозначным и достаточным указанием на изменение гидродинамического режима подземных вод в вертикальном разрезе бассейнов.

3. Поскольку на границе галогенных и водонасыщенных осадочных пород диффузия неизбежна, то последняя должна, как показывают числа в табл. 17 (ст. 5—8), играть значительную роль в химической эрозии галогенных образований в недрах седиментационных бассейнов. В зависимости от длительности геологического времени и диффузионной проницаемости пород, контактирующих с галогенными формациями, могут диффузионно выщелачиваться очень значительные массы соли, достигающие в пересчете на высоту слоя 200 м. Это означает, в частности, что первоначально не слишком мощные пласти соли в ходе геологического времени могут быть полностью диффузионно растворены.

4. Сейчас появилось достаточно данных, указывающих на малую подвижность пластовых вод седиментационных бассейнов в их наиболее глубоких, мульдовых частях. В этой связи представляется вполне логичным, что в бассейнах, содержащих галогенные формации, концентрация минерального вещества в таких водах должна быть полностью или частично поставлена в связь с молекулярно-диффузионным выщелачиванием и рассеянием вещества галогенных формаций.

Молекулярно-диффузионные зоны засоления в природных водах

Произведенный математический анализ развития молекулярно-диффузионных зон на границе подземных вод с растворимыми солями на основе коэффициентов диффузии, экспериментально определенных

на образцах водонасыщенных горных пород с естественным сложением, позволяет отметить существенную роль процессов молекулярной диффузии в переносе минерального вещества в водной фазе горных пород и в формировании гидрогоеохимических полей седиментационных бассейнов.

Рассмотрим несколько примеров развития диффузионных зон в природных водах. При этом следует оговориться, что данные примеры характеризуют диффузионное засоление пресных вод за счет соленых, а не вследствие растворения слоя каменной соли. Однако принципиального значения это обстоятельство не имеет и сказывается только на формулировке граничных условий. К сожалению, число нам известных природных объектов, описание которых удовлетворяет поставленной задаче, невелико. Поэтому оказалось необходимым привлечь материалы не только по подземным водам, но и по водам морей и озер.

Во всех случаях должны выполняться следующие условия: а) молекулярно-диффузионное происхождение зоны с переменной соленостью не должно вызывать сомнений; б) геометрия диффузионной системы и эмпирические данные должны быть такими, чтобы появилась возможность вычислить время формирования диффузионной зоны; в) геологическая история диффузионной среды после возникновения диффузионных процессов не должна вносить коренных изменений в геометрию диффузионной системы.

В идеальных случаях желательными являлись бы данные, обеспечивающие возможность оценить максимальный возраст диффузионной зоны по критериям, с диффузией непосредственно не связанным.

Всем этим условиям соответствуют только диффузионные зоны в подземных водах острова Оаху (Гавайи) и Ясханской линзы (Каракумы) и в водах озера Токке (Норвегия) и Красного моря. В других случаях не представляется возможным оценить возраст диффузионной зоны по косвенным критериям (озера Ванда и Бонни в Антарктике).

Ясханская линза по своей гидродинамической и гидрохимической структуре предоставляет возможность произвести сравнительное изучение роли молекулярной и фильтрационной диффузии в переносе минерального вещества в подземных водах. Поэтому ее описание вынесено во вторую главу второй части.

Красное море. Изучение Красного моря, проводившееся в 1964—1965 гг. океанографическими экспедициями на кораблях «Дискавери» (Discovery) и «Атлантик-II» (Atlantis-II) привело к открытию на дне этого моря локальных впадин, заполненных рассолами с соленостью до 310 г/л (Brewer и др., 1965; Miller и др., 1966). Расположение и название трех таких впадин показано на рис. 4.2. Все впадины находятся на глубине свыше 1800 м ниже уровня Красного моря.

Вертикальное термическое и химическое зондирование в пределах этих впадин показало, что температура и соленость заполняющих их вод закономерно увеличиваются с глубиной (табл. 18). При этом температура начинает возрастать с глубины около 790 м, а хлорность с глубины порядка 1870—1900 м. Выше указанных глубин располагаются слои с постоянной температурой и с постоянной хлорностью. Такие же слои находятся на глубине свыше 2045 м. В них наблюдаются постоянные и притом максимальные значения температуры ($\sim 56^\circ\text{C}$) и хлорности ($\sim 156\%$). В придонном слое (глубина больше 2141 м) хлорность воды понижается почти на 5% (впадина «Атлантик-II»), а температура донных осадков на 5—10°С превышает температуру рассолов.

Впадины представляют собой гидродинамически изолированные системы, в которых механическое перемещение воды отсутствует. Конвективных процессов в них также нет, поскольку изменение плотности

жидкостей зависит от температуры гораздо меньше, чем от изменения концентрации раствора. По этой причине при тех относительно небольших перепадах температуры, которые наблюдаются во впадинах, молекулярно-диффузионный поток массы, обусловленный изменениями концентрации, существенно превышает поток, вызванный изменением температуры. На это указывает уравнение (Левич, 1959):

$$\frac{\text{Nu}}{\text{Nu}_{\text{тепл.}}} = \left[\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_{\text{тепл.}}} \right]^{\frac{1}{4}} \cdot \left[\frac{\partial \rho}{\partial c} \cdot \frac{c_0}{\rho} \right]^{\frac{1}{4}} : \left[\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\Delta T}{T_0} \right], \quad (4.6)$$

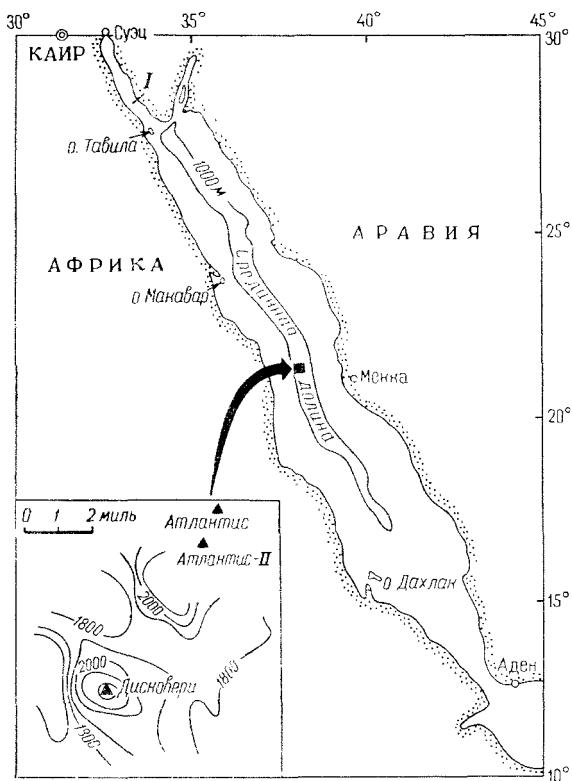


Рис. 4.2. Расположение донных впадин Красного моря (по А. Р. Miller и др., 1966):

I — Геолого-гидрогеологический разрез (см. рис. 4.4)

где Nu и Nu_{тепл.} — критерии Нуссельта для потока массы и тепла соответственно; Pr и Pr_{тепл.} — безразмерный критерий Прандтля для потока массы и тепла соответственно; для морской воды с нормальной соленостью (35‰) Pr=815, Pr_{тепл.}=7,0; ρ — плотность, c — концентрация, T — температура.

Следовательно, зоны воды с переменной температурой и переменной соленостью — результат молекулярно-диффузионных процессов, имеют диффузионную природу. Термо и растворенное вещество диффузионно перемещаются снизу вверх из слоя с максимальной хлорностью и максимальной температурой. Диффузионная природа этих зон позволяет оценить порядок времени, прошедшего с начала их формирования. В общем случае перенос тепла и массы описывается уравнениями:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \text{divgrad}(D \cdot c);$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \text{divgrad}(\lambda \cdot t),$$

где c — концентрация, t — температура, τ — время, D — коэффициент диффузии, λ — коэффициент теплопроводности.

Решение обоих уравнений при заданных граничных и начальных условиях должно привести к одному и тому же результату. Однако в рассматриваемом случае диффузия тепла и массы происходит в неравных условиях. Диффундирующее вещество за пределы впадин не вышло, а тепловой поток распространяется далеко за их пределы, рассяваясь в массе морской воды. Поэтому мы ограничимся рассмотрением диффузии массы.

Таблица 18

Температура и хлорность вод донных впадин Красного моря

(по Brewer P. G. и др. 1965; Miller A. R. и др. 1966)

Впадина „Дисковери“ ¹			Впадина „Атлантик-II“		
Глубина (м)	t° , С	Cl (‰)	Глубина (м)	t° , С	Cl (‰)
951	21,75	22,45	0,1	25,00	21,39
1149	21,78	22,45	98	23,99	22,00
1443	21,87	22,46	196	22,12	22,38
1706	21,95	22,465	393	21,71	22,44
1800	21,99	22,475	591	21,76	22,445
1847	22,01	22,47	788	21,72	22,445
1894	—	22,47	984	21,75	22,45
1925*	22,06	22,542	1284	21,83	22,45
1940	22,06	22,50	1480	21,88	22,47
1970*	22,41	22,681	1675	21,93	22,47
1987	22,47	24,985	1870	22,00	22,47
2010*	36,11	69,244	1957	22,11	22,51
2044	44,72	154	1967	22,06	22,49
2055*	44,8	155,39	2016	—	79
2095*	44,8	155,47	2045	55,92	156
2105*	—	155,08	2064	55,94	155
2140*	44,9	155,42	2084	55,90	155
2145*	—	155,13	2094	55,92	156
2155*	—	154,28	2103	55,92	155
			2123	55,90	156
			2167	—	150,9

¹ По впадине „Дисковери“ в одну таблицу сведены данные зондирования с кораблей „Дисковери“ (отмечены звездочкой) и „Атлантик-II“.

Коэффициент диффузии принимается нами от концентрации не зависящим, так как характер этой зависимости в достаточно точной форме не известен. Кроме того, мы ограничимся решением одномерной задачи, полагая, что перенос массы происходит только вертикально вверх по оси x .

Для этого случая уравнение молекулярно-диффузионного массопереноса имеет вид:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Наличие во впадинах двух зон с постоянной концентрацией хлоридов ($c \approx 22,47\%$ и $c \approx 156\%$), разделенных диффузионной зоной *, позволяет считать, что в некоторый момент времени $t=0$ на столб рассола с концентрацией хлоридов $c \approx 156\%$ мгновенно был помещен неограниченный столб раствора с концентрацией хлоридов $c \approx 22,47\%$, или (что с математической точки зрения равнозначно) под столб раствора с концентрацией хлоридов $c \approx 22,47\%$ мгновенно вытек рассол с концентрацией хлоридов $c \approx 156\%$.

С этого момента началась диффузия минерального вещества рассолов снизу вверх и компенсационная диффузия воды сверху вниз. Из-за большой концентрации рассолов диффузия воды должна протекать значительно медленнее, чем диффузия растворенного вещества. По этой причине кривая, характеризующая распределение хлоридов в диффузионной зоне, симметрией не обладает.

Найдем первоначальное положение границы между морской водой и рассолами. Для этого графически проинтегрируем содержание хло-

* Следует обратить внимание на полное подобие в распределении хлоридов в вертикальном разрезе впадины «Дисковери» и «Атлантик-II» (табл. 18).

ридов под диффузионной кривой, воспользовавшись табл. 19 для перехода к объемным концентрациям (составленной по данным Miller и др., 1966).

Таблица 19

Cl, % _{oo}	22,47	37	79	155
Cl, г/л	23,3	40	88	188

Сумма хлоридов Q , за вычетом их первоначального содержания в морской воде, равна 514 г. По правилу равных масс (Crank, 1956) находим, что первоначальная граница должна находиться на глубине около 2020 м.

Через единичную площадку этой граничной поверхности за время τ продиффундировало хлоридов:

$$q = (c_s - c_0) \sqrt{\frac{D \cdot \tau}{\pi}},$$

где c_s и c_0 — концентрации хлоридов в рассолах и морской воде; D — коэффициент их диффузии, τ — время, прошедшее с начала диффузии.

Таблица 20

Химический состав рассолов (г/л) во впадинах Красного моря

(по Miller A. R. и др., 1966)

Место опробования	Уд. вес	Na	K	Mg	Ca	SO ₄	Cl	Br
A	1,027	10,8	0,39	1,30	0,411	2,72	19,5	0,066
B	1,196	105	3,61	0,95	6,44	1,14	195	0,083
C	1,141	—	—	—	—	—	127,6	0,086
Место опробования	Уд. вес	B	Fe	Mn	Zn	Cu	Ba	
A	1,027	0,0047	1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶	15 · 10 ⁻⁶	
B	1,196	0,013	0,070	0,086	0,003	0,001	0,0011	
C	1,141	0,008	Менее 0,001	0,022	Менее 0,001	Менее 0,001	Менее 0,0004	

A — средний состав морской воды; B — Красное море, впадина „Атлантис-II“, зона с постоянной максимальной соленостью; C — Красное море, впадина „Дискавери“, диффузионная зона.

Из табл. 20 следует, что основная масса хлоридных ионов связана с натрием. Следовательно, диффузионно мигрирует преимущественно хлористый натрий. Коэффициент диффузии хлористого натрия для средних значений концентрации и температуры в диффузионной зоне ($c_{\text{Cl}} \approx 90\%$, $t \approx 39^\circ\text{C}$) имеет величину порядка $2,06 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Сумма хлоридов $q = \frac{Q_{11}}{2} = 257 \text{ г}$, $c_s = 0,188 \text{ г/см}^3$, $c_0 = 0,023 \text{ г/см}^3$.

Подстановка этих данных в уравнение дает $\tau = 3,69 \cdot 10^{11} \text{ сек}$, или 11730 лет.

Построим теоретическую кривую диффузии хлорида натрия при $\tau = 1 \cdot 145 \cdot 10^{11}$ сек и $D = 2,06 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Используем для этого уравнение:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{h}{2\sqrt{D\tau}} \right),$$

где c — концентрация хлоридов на высоте Δh над первоначальной границей морской воды и рассола, которая находится на глубине ~ 2020 м, c_s и c_0 — концентрация хлоридов в рассоле и в морской воде, D — коэффициент диффузии, τ — время.

Теоретическая кривая показана на рис. 4.3, на котором нанесены также данные зондирования с кораблей «Дискавери» и «Атлантик-II». Взаимное расположение кривой и эмпирических точек на глубинах до 2020 м указывает, что вычисленный порядок времени формирования диффузационной зоны, вероятно, соответствует действительности.

Таким образом, за время около 12000 лет во впадинах Красного моря образовалась диффузационная зона мощностью не менее 120 м.

Рассолы, помимо высокой солености (до 310 г/л), характеризуются относительно высокими содержаниями калия, железа, марганца, цинка и т. д. (см. табл. 20).

А. Р. Миллер и др. (1966) критически рассмотрели ранее предложенные гипотезы происхождения рассолов Красного моря и пришли к выводу, учитя все имеющиеся данные по геологической обстановке нахождения рассолов, их химическому и изотопному составу, что они представляют собой глубокие термальные воды неизвестного происхождения, излившиеся под морскую воду. Они отмечают, что возможным источником этих рассолов могут служить осадочно-эвапоритовые слои.

В пользу последнего предположения можно привести следующие дополнительные доводы. Во-первых, очень высокая концентрация хлоридов в природных водах, которой, как правило, сопутствуют высокие концентрации металлов, эмпирически и теоретически может быть причинно связана только с галогенными формациями (Смирнов, 1967). Во-вторых, соленосные и гипсонасные толщи миоценового возраста мощностью более 2000—3000 м широко распространены в акватории Красного моря и на прилегающих частях суши — в Египте, Судане, Эритрее, Йемене и на островах Дахлак, Камаран, Тавила, Макавар.

На острове Макавар скважина вскрыла толщу эвапоритов мощностью 1435 м (Sestini, 1965). На о-вах Дахлак скважина прошла 2000 м по эвапоритовой серии, не достигнув ее подошвы (Malone, 1958).

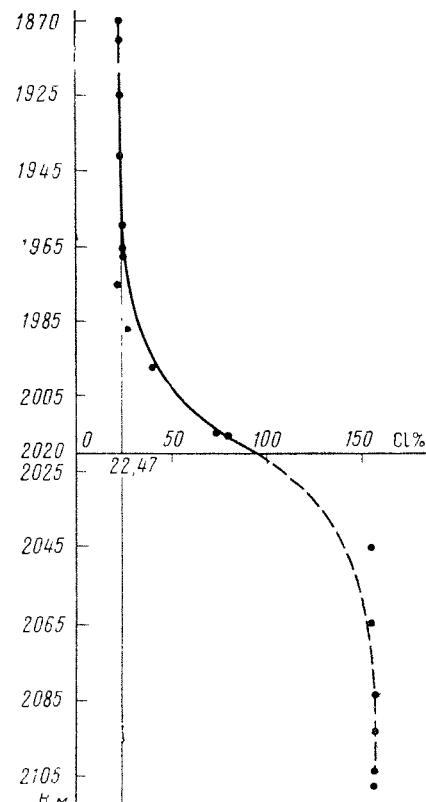


Рис. 4.3. Распределение концентрации ионов хлора в водах донных впадин Красного моря (по числовым данным А. Р. Miller и др., 1966; Р. Г. Brewer и др., 1964):
точки — эмпирические данные; линия — теоретическая кривая

На рис. 4.4 показано положение эвапоритовых формаций в районе Суэцкого залива и приуроченных к ним нефтеводоносных зон. Из рисунка следует, что галогенные формации на Синайском полуострове и в Суэцком заливе залегают на глубинах от 1450 до 2340 м, т. е. на глубинах, характерных для рассолоносных впадин Красного моря. Формации представлены солями и ангидритами миоценового возраста, заключающими сланцы с прослойями водоносных песков и конгломератов.

Рассолы, связанные с внутрисолевыми водоносными горизонтами, имеют соленость до 328 г/л. В наиболее крепких рассолах содержится: Cl до 170 г/л, Na до 116 г/л, Ca до 27 г/л, Br до 2,7 г/л, J до 0,012 г/л (Ф. Эль-Кики, 1964). Содержание металлов в этих рассолах не изучалось.

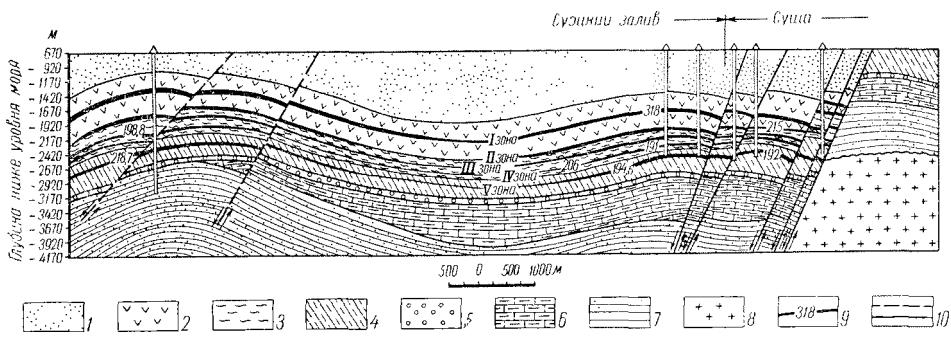


Рис. 4.4. Схематический геолого-гидрогеологический разрез в районе нефтяного месторождения Белаим, по М. Ф. Эль-Кики, 1965. (Линия 1 на рис. 4.2)

1 — постмиоцен: пески, сланцы, ангидриты; 2 — миоцен, эвапоритовый горизонт: соль, ангидриты, песчаники; 3 — миоцен, верхний глобигерино-мергелевый горизонт: ангидриты, сланцы; 4 — миоцен, нижний глобигерино-мергелевый горизонт: сланцы, ангидриты, песчаники; 5 — миоцен, базальтный горизонт: известняки, конгломераты; 6 — средний эоцен: известняки, мергели; 7 — мел: глинистые сланцы, известняки; 8 — изверженные и метаморфические породы фундамента; 9 — нефтеводоносные зоны; цифра в разрыве знака — общая минерализация воды, г/л; 10 — сбросы, прослеженные и предполагаемые

Осадочные формации, включая толщи эвапоритов, разбиты многочисленными сбросами, обусловливающими блоковую структуру формаций (рис. 4.4).

Естественно, что при образовании блоковых депрессий, затрагивающих эвапоритовые формации, внутрисолевые рассолы должны стекать в пониженные участки, вытесняя морскую воду. Такое образование рассолов во впадинах дна Красного моря представляется весьма вероятным, если не единственно возможным. Наличие в придонном слое впадин рассолов со слегка пониженной концентрацией является дополнительным указанием на истечение рассолов во впадины, заполненные морской водой.

Озеро Ванда (Антарктида). Бессточное озеро Ванда находится в пределах земли Виктории (Антарктида). Оно занимает самую низкую часть долины Райта. Его размеры: длина 8 км, ширина 1,6 км, глубина 66 м. Озеро имеет плоское дно и крутые склоны, питается талыми водами предгорного ледника.

В декабре 1961 г. озеро было обследовано А. Т. Вильсоном и А. Уилманом (Wilson, 1964), которые изучили тепловой баланс и химию воды озера. Ими установлено, что под 3,5-метровой толщей льда в озере находится вода хлоридно-кальциевого состава, плотность и температура которой изменяются с глубиной (рис. 4.5).

В районе озера Ванды имеется несколько небольших озер, содержащих воду хлоридно-натриево-кальциевого состава с соленостью до 132 г/л (Nichols, 1964).

На рис. 4.5 видно, что на глубине от 17 до 38 м находится вода с однородной температурой и химическим составом. Ниже этого слоя плотность и температура воды закономерно возрастают с глубиной. Анализ условий теплопереноса в воде озера показывает, что верхний слой является слоем значительной конвекции, а в нижнем слое конвекция отсутствует.

Вильсон (1964) обратил внимание на диффузионную природу зоны с переменной соленостью, распределение концентрации хлоридов в которой показано на рис. 4.6. Он высказал предположение, что некоторое время назад озеро пережило период усыхания, которое повлекло за собой концентрирование находящейся в нем воды и уменьшение ее объема до слоя с очень небольшой мощностью.

Диффузионное рассеяние этой сконцентрированной соли можно характеризовать, по Вильсону, уравнением:

$$c = \frac{M}{VD\tau} \cdot e^{-\frac{h^2}{4D\tau}},$$

где c — концентрация хлористого кальция в воде на высоте h над дном озера, D — коэффициент диффузии хлористого кальция в воде при $t=10^\circ\text{C}$ ($=7,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$), M — общая масса хлорида кальция на единицу площади, τ — время, прошедшее с начала соприкосновения концентрированного раствора и пресной воды.

Вычисленные по этой формуле теоретические кривые распределения хлоридов под влиянием их диффузионной миграции снизу вверх в течение 1000 и 1500 лет показаны на рис. 4.6. Их сопоставление с эмпирической кривой позволило Вильсону оценить возраст диффузионной зоны числом порядка 1200 лет. Реально это время должно быть несколько ниже, так как вода в диффузионной зоне имеет температуру не 10°C , а от 10 до 25°C .

Таким образом, за время около 1200 лет хлористый кальций, коэффициент диффузии которого на $\sim 20\%$ меньше коэффициента диффузии хлористого натрия при данной довольно низкой температуре (10°C), диффузионно мигрировал на расстояние около 20 м (мощность диффузионной зоны).

Если в качестве альтернативной гипотезы предположить, что диффузионная зона озера Ванда генетически связана с какими-то скоплениями растворимых солей на дне озера, то вычисления для этого случая определяют длительность формирования диффузионной зоны числом порядка 1000—1100 лет.

В озере Бонни (Антарктида), исследованном Т. Г. Л. Ширтклифом (Shirtcliffe, 1965), диффузионная зона имеет мощность около 20 м. В ее пределах концентрация хлоридов увеличивается с глубиной от долей грамма до более чем 200 г/л. Ширтклиф считает, что формирование зоны началось около 60 лет назад, но этого быть не может, так как конвективные процессы в озере происходить не могли, а молекулярная диффузия при наблюдаемой температуре воды (ниже $7,5^\circ\text{C}$) не может обусловить формирование зоны такой мощности за столь краткий период времени. По нашим расчетам, более вероятным представляется число порядка 700—1000 лет.

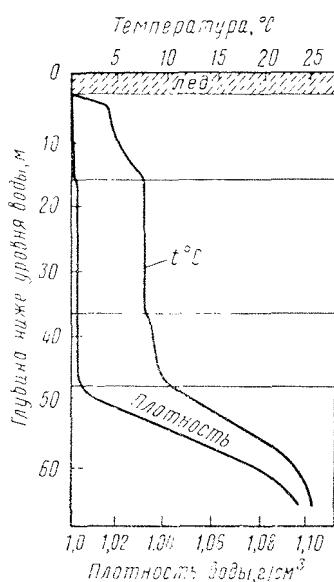


Рис. 4.5. Изменение температуры и плотности воды в вертикальном разрезе оз. Ванда (по А. Т. Wilson, 1964)

Бессточное озеро Тёкке (Южная Норвегия) образовалось вследствие изоляции части фиорда Рорхолт около 6000 лет назад (Strom, 1957). В настоящее время уровень его находится на 60 м выше уровня Балтийского моря. На глубине 134—147 м (дно озера) находится метаморфизованная вода Балтийского моря. Выше располагается слой воды с переменной соленостью мощностью не менее 54 м, возникший в результате диффузии хлористого натрия снизу вверх. Вычисленное нами по распределению хлоридов в диффузионной зоне время ее формирования (около 5500 лет) совпадает со временем, указанным Штрёмом по другим данным.

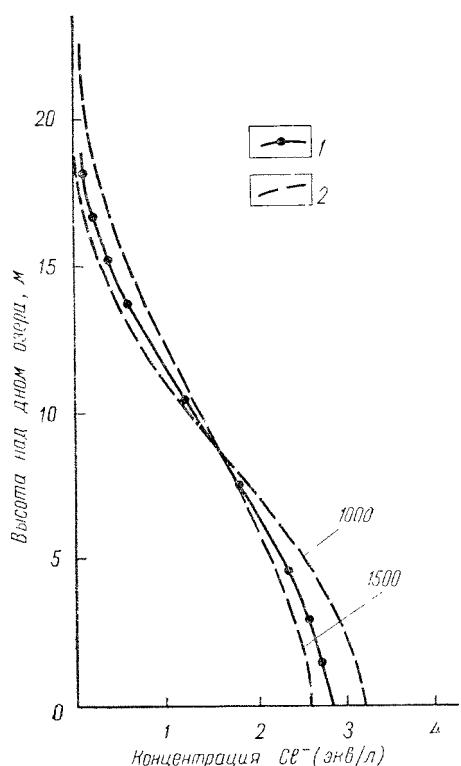


Рис. 4.6. Изменение концентрации ионов хлора в диффузионной зоне оз. Ваида (по А. Т. Wilson, 1964):
1 — эмпирическая кривая; 2 — теоретические кривые для времени диффузии 1000 и 1500 лет

О возрасте пород чехла можно судить по фауне рифовых образований, самые древние формы которой относятся к раннечетвертичному времени. Большая по мощности часть чехла образована средне- и верхнечетвертичными осадками (Stearns and Vaksvic, 1935, Stearns, 1966).

Подземные воды острова приурочены в основном к вулканогенным породам, главным образом к базальтам и в значительно меньшей степени к пирокластическим и интрузивным породам. Воды эти залегают либо в виде линз пресных вод, плавающих на морских водах, либо в виде небольших скоплений между дайками изверженных пород (рис. 4.7). Линзы пресных вод распространены в прибрежных частях острова и называются местными гидрогеологами базальными водами. Воды между дайками связаны с повышенными формами рельефа и называются дайковыми. Базальные воды формируются только на тех островах Гавайского архипелага, субаквальные склоны которых прикрыты чехлом осадочных пород (Oahu, Молокай и др.).

Основным источником питания базальных и дайковых вод явля-

Остров Оаху, Гавайские острова. Интересные данные о строении диффузионной зоны на границе пресной и морской вод, заполняющих пустоты горных пород, были получены в 1958 г. при бурении глубокой скважины в районе Пирл-Харбор, морского порта на юге острова Оаху, входящего в группу Гавайских островов (Minck, 1965, Cooperg, 1964).

Остров Оаху представляет собой эродированные остатки двух вулканов, начало деятельности которых относится к третичному времени. Коренными породами являются очень пористые базальты, которые в субаквальной части острова прикрыты чехлом осадочных пород. По данным скважины, пробуренной в 200 м от берега в прибрежной полосе Тихого океана, чехол имеет мощность 329 м и образован чередующимися рифовыми известняками, лагунными илами и глиниами, песками и почвами. Базальт, подстилающий эти породы, имеет по данным калий-argonового метода возраст $3,5-4,0 \pm 0,8$ млн. лет (Stearns and Chamberlin, 1966).

ются атмосферные осадки, количество которых изменяется от 500 *мм* в прибрежных равнинных частях острова до 7600 *мм* в горах Кулау. Уровень базальных вод находится в среднем на 6 *м* выше уровня океана. Распределение солености (концентрации ионов хлора) и температуры по разрезу скважины Т-67 показано на рис. 4.8 и в табл. 21.

Зона вод, в пределах которой соленость воды закономерно увеличивается с глубиной от менее чем 1 *г/л* до солености морской воды, начинается на глубине около 50—60 *м* и прослеживается до глубины не менее 400 *м*, т. е. имеет мощность порядка 350 *м*. Чехол осадочных город, нижняя граница которого находится на глубине около 400 *м*,

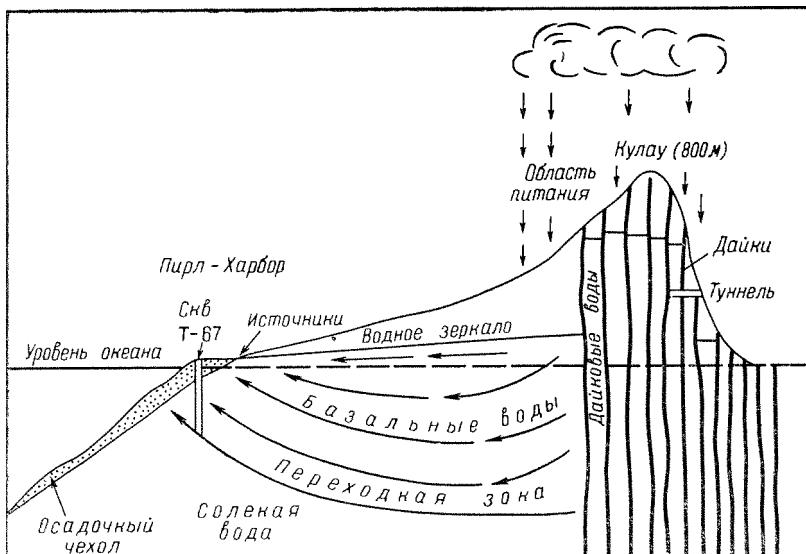


Рис. 4.7. Схема гидрологического цикла на острове Оаху
(по J. F. Mink, 1964)

изолирует базальные воды и воды с переменной соленостью от воды Тихого океана. Судя по распределению температуры и солености, можно предполагать, что подземные воды просачиваются через осадочные породы в воды Тихого океана. Тепловая вертикальная конвекция подбазальных и базальных вод отсутствует, так как минерализация, а следовательно, и плотность этих вод с глубиной возрастают.

Единственной причиной формирования зоны вод с переменной соленостью может быть только молекулярная диффузия, поэтому эту зону

Таблица 21

Концентрация хлоридов и температура в скважине Т-67 на берегу Пирл-Харбора
(по J. F. Mink, 1964)

Глубина ниже уровня океана, м	Содержание хлоридов, частей на миллион	<i>t</i> , ° С	Глубина ниже уровня океана, м	Содержание хлоридов, частей на миллион	<i>t</i> , ° С
118	2 080	21,7	316		21,7
156	2 530	21,7	348	16 875	23,6
184	5 005	21,7	396	17 500	23,3
209	5 130	21,7	400 (открытое море)	34 150 (соленость)	8,5
226	6 310	21,7	0 (поверхность моря)	18 900	24,9
256	9 435	21,7			
289	13 280	21,7			

в дальнейшем будем называть диффузионной. Такой генезис зоны позволяет определить ее возраст, так как она начала формироваться с первого момента соприкосновения пресных инфильтрационных и соленных морских вод. Это могло случиться только после появления в субаквальной части острова чехла осадочных пород, т. е. не раньше четвертичного времени. Следовательно, максимально предельный возраст зоны не может быть больше 1 млн. лет. Определим его точнее, исходя из структуры диффузионной зоны.

В качестве расчетной схемы логично избрать случай диффузии из одного неограниченного столба жидкости в ее другой неограниченный столб. Сразу же оговоримся, что эта расчетная схема не учитывает того факта, что первоначальная граница пресной и морской воды постепенно — по мере увеличения мощности зоны пресных вод — погрузилась на глубину около 256 м.

Расчетное уравнение запишем в виде:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{h}{2\sqrt{D\tau}} \right),$$

где c_s — концентрация хлор-ионов в морской воде, c и c_0 — их концентрация в диффузионной зоне и в пресных водах соответственно; h — расстояние от первоначальной границы пресной и морской воды, τ — время, прошедшее с начала формирования диффузионной зоны, D — коэффициент диффузии хлористого натрия в морской воде, насыщающей пористые базальты.

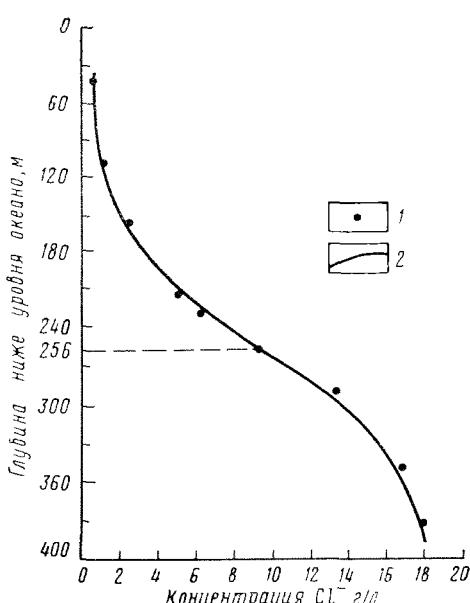
Порозность водовмещающих базальтов очень велика и представлена системой свободно сообщающихся крупных пор и тре-

Рис. 4.8. Изменение концентрации хлоридов в подземных водах острова Оаху с глубиной по результатам опробования скважины T-67 (числовые данные J. F. Minck, 1964): 1 — эмпирические данные; 2 — теоретическая кривая диффузии

щин, диффузия в которых протекает, вероятно, почти так же, как в свободных растворах. В морской свободной воде коэффициент диффузии хлористого натрия при 20°C $D = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, а в пористой среде, образованной стеклянными шариками, $D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. В базальтах коэффициент диффузии D должен иметь числовое значение, превышающее $7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ и меньше чем $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Примем $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, что соответствует среднему значению из двух приведенных величин D .

По рис. 4.8 и табл. 21 устанавливаем, что при $h = 175 \text{ м}$ и $c = 0,0011 \text{ г}/\text{см}^3$, $c_s = 0,0189 \text{ г}/\text{см}^3$. По данным о составе пресных базальных вод (Stearns and Vaksvik, 1935), концентрацию хлор-ионов в среднем можно принять равной $c_0 \leqslant 0,0009 \text{ г}/\text{см}^3$. Подставляя эти данные в расчетное уравнение, устанавливаем, что возраст диффузионной зоны можно оценить числом порядка $2,8 \cdot 10^{12} \text{ сек}$, или 89 000 лет.

Исходя из вычисленной величины τ и из принятых выше значений c_s , c_0 и D , определим теоретическое распределение хлор-ионов в диффузионной зоне. Это распределение графически показано на рис. 4.8 в виде сплошной линии. Очевидно, что теоретическая линия удовлет-



вортельно совпадает с эмпирическими точками. Это указывает на то, что порядок величины τ соответствует действительности.

Таким образом, за время около 100 тыс. лет образовалась молекулярно-диффузационная зона мощностью 350 м. Если в порядке осторожности повысить возраст до 1 млн. лет (что заведомо неверно), то и в этом случае обнаруживается исключительно большая роль диффузационной миграции минерального вещества в подземных водах в геологическое время. Ибо и 100 тыс. лет и 1 млн. лет по сравнению со временем развития седиментационных бассейнов представляются очень малыми числами, чего нельзя сказать о соотношении установленной на Оаху мощности диффузационной зоны (350 м) с реальной мощностью осадочных пород седиментационных бассейнов.

Ясханская линза пресных вод (Каракумы). На границе пресных вод линзы с подстилающими ее солеными водами Каракумского потока грунтовых вод имеется молекулярно-диффузационная зона мощностью 40–50 м. Возраст зоны, исчисленный нами с учетом ее диффузационного происхождения, составляет ~ 4800 лет (Смирнов, 1965). По палеогеографическим и археологическим данным, максимальная и минимальная длительность формирования диффузационной зоны оценивается соответственно как 6000 и 2500 лет. Следовательно, вычисленный возраст диффузационной зоны представляется соответствующим действительности.

Таблица 22

Природные молекулярно-диффузационные зоны

Объект	Воловмещающие породы	Молекулярно-диффузационная зона		
		t° , С воды	Мощность, м	Время формирования, лет
<i>A. Поверхностные воды</i>				
Озеро Бонни (Антарктика)	—	7,5	20	700–1 000
Озеро Ванда (Антарктика)	—	10–25	20	1 000–1 100
Озеро Токке (Норвегия)	—	5,2	54	5 500
Красное море (лонные впадины)	—	21,7–55,9	150–175	3 640
<i>B. Подземные воды</i>				
Ясханская линза пресных вод (Каракумы)	Песок	22–23	40–50	4 800
Остров Оаху (Гавайские острова)	Базальт	21,7	350	89 000

Обобщим приведенные выше данные в виде табл. 22. Из нее можно сделать только один вывод: миграция минерального вещества в подземных водах по механизму молекулярной диффузии, непременно проходящая в них при наличии градиента концентраций, осуществляется за геологически очень краткие промежутки времени (тысячи и десятки тысяч лет) на расстояния в десятки и сотни метров. Масштабы этой миграции в периоды геологического времени, исчисляемые миллионами, десятками и сотнями миллионов лет (см. выше), не противоречат эмпирическим числам.

Геохимические следствия этой миграции очевидны. Пренебрежение ею может повлечь за собой существенные ошибки геологического и геохимического характера, не говоря уже об ошибках при оценке гидрохимических явлений.

Очевидно, что отрицательная оценка роли диффузионных процессов в геологических и геохимических процессах оказывается несостоятельной даже при рассмотрении только одного вида диффузионного массопереноса — концентрационно-диффузионного.

Вторая модель

Имеется неограниченный по простирации горизонтальный слой горной породы мощностью h , все поры которой заполнены водой с концентрацией растворенного минерального вещества c_s . На этом слое залегает другой слой водонасыщенных пород с концентрацией этого же растворенного минерального вещества c_0 . Пусть $c_s > c_0$.

Химический потенциал растворенного вещества в первом слое

$$\mu_1 = \mu^0 + RT \cdot \ln c_s,$$

а во втором слое

$$\mu_{II} = \mu^0 + RT \cdot \ln c_0.$$

В изобарно-изотермических условиях, применительно к которым решается данная задача, разность химических потенциалов слоев $\Delta\mu = \mu_I - \mu_{II} = RT(\ln c_s - \ln c_0)$, т. е. определяется только величиной разности их концентрационно-зависимой части. Эта разность определяет возникновение молекулярной диффузии минерального вещества из слоя с более концентрированными поровыми водами в слой с поровыми водами меньшей концентрации. Диффузия будет протекать преимущественно через водную fazу горных пород и должна в конечном счете привести к рассолению поровых вод первого слоя.

Решение задачи можно выполнить для систем с разной геометрией и, следовательно, с разными начальными и граничными условиями. Мы изберем такую схему диффузии, которая позволит получить принципиально важные выводы по истории так называемых ископаемых подземных вод.

В соответствии со сложившимися в гидрогеологии представлениями ископаемыми подземными водами будем называть такие воды седиментационных бассейнов, наблюдаемая соленость которых сохранилась от предшествующих геологических эпох и образовалась либо одновременно с вмещающими их породами, либо после образования пород за счет поглощения последними соленых вод и рассолов поверхностных водоемов. Это определение достаточно широко по своему содержанию и охватывает в качестве полных или частичных своих синонимов термины: погребенные, реликтовые, седиментационные, унаследованные воды.

Не вдаваясь в тонкости определения этого термина и его синонимов различными исследователями, отметим три вытекающие из него следствия: а) минеральное вещество ископаемых вод иммобильно, т. е. в ходе времени его количество и качество существенных изменений не претерпевают и самопроизвольно не рассеиваются; б) солевой состав этих вод, если и подвергался каким-либо изменениям, то только за счет взаимодействия с минеральным веществом водовмещающих пород и изменения термодинамических условий нахождения последних; в) эти воды и их солевой состав могут иметь любой геологический возраст — от кембрийского до четвертичного.

Представление об ископаемых подземных водах появилось в геологической литературе около семидесяти лет назад и, несмотря на явное несоответствие многочисленным эмпирическим данным и негеологическую в своей основе сущность, не только сохранилось в геологических науках нашего времени, но и является резко господствующей концепцией при объяснении происхождения рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов, непрерывно подвергаясь приспособлению к новым и старым эмпирическим данным.

Следует отметить, что говоря о негеологичности указанной концепции, автор не имеет в виду совершенно бесспорные эмпирические данные о захвате осадочными породами в ходе субаквального литогенеза в свое поровое пространство вод с тем же составом и свойствами, ка-

кие они имели в данном водоеме. Речь идет о том, что на последующих стадиях существования таких вод, диагенетических и особенно эпигенетических, их состав и свойства предполагаются неизменными. Геология как наука исходит в своих исканиях из идеи о непрерывном развитии структуры и вещества земной коры в целом и любых ее макроскопических частей в частности. Идея эта единственно возможная и допустимая в свете всего эмпирического геологического материала. Сторонники же концепции об ископаемых подземных водах любого геологического возраста лишают водную fazу земной коры главного ее свойства — мобильности и непрерывной изменчивости.

Представление об иммобильности солевого состава жидкой фазы, о ее неизменности находится также в противоречии с термодинамически открытым характером седиментационных бассейнов, всегда очень далеких от термодинамического равновесия. Это обстоятельство предопределяет выбор расчетной схемы: установление возможности геологически длительного сохранения минерального вещества ископаемых подземных вод при наличии массопереноса, обусловленного только градиентами химического потенциала растворенного вещества.

Предположим, что обширная замкнутая депрессия в водонепроницаемом фундаменте седиментационного бассейна выполнена толщей нефильтрующих пород А, содержащих ископаемые поровые воды (рис. 4.9). Пусть в одном случае это будут глины, которые, как общепринято, по всем показателям наиболее подходят для накопления и особенно для сохранения ископаемых вод. В другом случае пусть толща будет сложена песками или любыми породами с близкой к ним диффузионной проницаемостью. Предположим далее, что в бассейне галогенные формации и породы отсутствуют, а глины и пески (или их эквиваленты) не содержат в твердой fazе галит, гипс и другие компоненты галогенных пород, т. е. не засолены.

Далее принимаем, что верхняя поверхность глин и песков (или их эквивалентов) находится под толщей водоносных пород любого литологического состава Б с приуроченными к ним напорными или безнапорными пресными водами. Пусть эти воды находятся в зоне активного водообмена. Последнее предположение вытекает, не будучи обязательным, из наблюдаемой почти во всех бассейнах их гидродинамической структуры.

Изложенная схема предполагает, что обмен веществом между породами фундамента и чехла невозможен. Происходит он только по молекулярно-диффузионному механизму через водную fazу двух водоодержащих комплексов пород — неводоносных и водоносных. При этом, в отличие от первой модели, воды водоносных комплексов пород в ходе диффузии засолению не подвергаются. Очевидно, что схема эта фиксирует максимально благоприятную обстановку для геологически длительного сохранения ископаемых вод.

Уравнение массопереноса для рассматриваемой модели можно записать в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

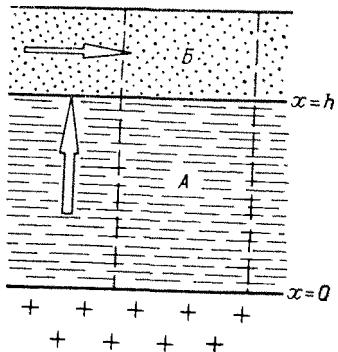


Рис. 4.9. Схема второй модели молекуляро-диффузионного массопереноса
А и Б — толщи пород с концентрацией растворенного вещества в поровых водах c_s и c_0 ($c_s > c_0$); стрелки: вертикальная — направление диффузии; горизонтальная — направление фильтрации

т. е. в виде уравнения Фика для одномерной неустановившейся диффузии в направлении x .

Пусть в начальный момент времени ($\tau=0$) концентрация хлористого натрия, основного компонента как морской воды, так и рапы солеродных водоемов, в поровых водах толщи А равна c_s , а толщи Б — c_0 , причем $c_s > c_0$. В дальнейшем под влиянием разности концентраций хлористый натрий будет диффундировать из толщи А в толщу Б. Концентрация его в толще А будет постепенно уменьшаться, так как через

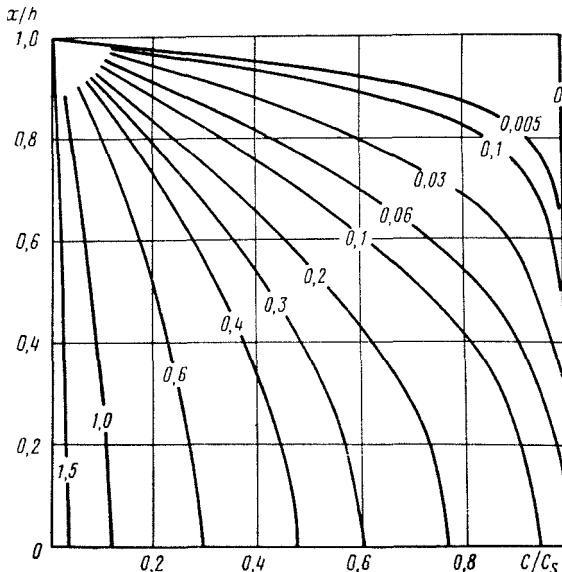


Рис. 4.10. Распределение относительной концентрации минерального вещества в поровых водах осадочной формации, претерпевающих молекулярно-диффузционное обессоливание:

h — мощность формации, x — высота над ее подошвой; c_s — начальная концентрация минерального вещества в поровых водах; c — его концентрация на высоте x во времени τ ; числа на кривых — значения критерия

$$F_0 = \frac{D\tau}{h^2}$$

нижнюю границу толщи А ($x=0$) соли по условию не поступают. В толще Б диффундирующий в нее хлористый натрий не накапливается, рассеиваясь водами напорного или безнапорного потока пресных подземных вод.

Математически сформулированные условия можно записать следующим образом:

$$\text{при } x=0 \quad \frac{\partial c}{\partial x}=0 \quad \text{при всех } \tau$$

$$\text{при } x \geq h \quad c=c_0 \quad \text{при всех } \tau$$

$$\text{при } \tau=0 \text{ и } 0 \leq x \leq h \quad c=c_s.$$

Нужно найти решение уравнения неустановившейся диффузии Фика для этих начальных и граничных условий. Как известно, это решение представляет собой функцию:

$$c = \frac{4 \cdot c_s}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \cdot e^{-\left(\frac{(2n-1)\pi}{2h}\right)^2 \cdot D \cdot \tau} \cdot \cos \frac{2n-1}{2h} \cdot \pi x. \quad (\text{см. 1.27})$$

Для характеристики распределения концентрации в поровых водах толщи А удобно использовать безразмерный критерий Фурье:

$$F_0 = \frac{D \cdot \tau}{h^2}. \quad (4.7)$$

На рис. 4.10 графически показаны решения уравнения (1.27) для разных значений критерия Фурье. Они имеют вид кривых распределения относительной концентрации ($\frac{c}{c_s}$) по высоте толщи А для значений критерия F_0 от 0,005 до 1,5. При их вычислении концентрация диффундирующей соли в толще Б принималась равной нулю. Из рисунка следует, что концентрация в средине толщи заметно уменьшается, начиная с $F_0 > 0,06$. На подошве обессоливаемой толщи концентрация уменьшается вдвое при величине $F_0 \sim 0,4$. Процесс молекулярно-диффузационного массопереноса из толщи А практически заканчивается при значении $F_0 \sim 1,5$.

Как и при рассмотрении первой модели массопереноса примем на тех же основаниях следующие значения расчетных величин:

глина $D_g = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}, t_g = 0,1$;

песок $D_p = 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}, t_p = 0,3$.

По формуле (4.7) вычислим для геологического времени разной длительности мощности h для значения критерия $F = 1,5$.

Очевидно, что эти величины h представляют собой максимальные мощности пористых сред, водная фаза которых подверглась практически полному обессоливанию за данное время. Результаты вычислений приведены в графах 3 и 4 табл. 23.

Таблица 23

Диффузионно-молекулярное обессоливание поровых вод осадочных формаций в геологическое время
($t = 25^\circ \text{C}, p = 1 \text{ atm}$)

Геологический период	Длительность в млн. лет с начала периода*	Мощность обессоленной толщи пород при $F_0 = 1,5, \text{ м}$		Геологический период	Длительность в млн. лет с начала периода*	Мощность обессоленной толщи пород при $F_0 = 1,5, \text{ м}$			
		глина	песок			глина	песок		
Плейстоцен	2	60	160	Пермь	285	770	2050		
Неоген	26	230	620	Карбон	340	850	2240		
Палеоген	67	350	930	Девон	410	920	2450		
Мел	137	540	1410	Силур	440	960	2550		
Юра	19,5	640	16,0	Ордовик	500	1020	2710		
Триас	240	—	1880	Кембрей	570	1090	2880		

* По Г. Д. Афанасьеву

Выясним смысл выражения «практически полное обессоливание», которое наступает, как указывалось выше, при $F_0 \sim 1,5$. На рис. 4.10 видно, что этому значению F_0 на нижней границе толщи А соответствует отношение c/c_s , примерно равное 0,03. Подставив в уравнение (1.27) $F_0 = 1,5$ и $x = 0$, получим более точное значение этого отношения. Оно равно 0,0312.

В морской воде содержится около 27 г/л хлористого натрия. Если пористая среда А насыщена морской водой, то практически полное ее обессоливание означает, что в поровых водах останется $27 \cdot 0,0312 = 0,84 \text{ г/л}$ хлористого натрия у нижней границы толщи.

Если пористая среда А насыщена рапой, содержащей хлористый натрий в концентрации насыщения при нормальной температуре и давлении (т. е. 360 г/л), то в результате практически полного обессолива-

ния концентрация хлористого натрия у подошвы толщи уменьшится до 11,2 г/л.

И в том и в другом случае степень молекулярно-диффузационного обессоливания поровых вод на нижней границе вмещающих их пород очень высокая. Выше по разрезу обессоливание, как это видно на рис. 4.10, становится еще более полным.

Перед рассмотрением данных табл. 22 получим более общее и более ясное по физическому смыслу, чем уравнение (4.7), соотношение между величинами, определяющими кинетику диффузионно-молекулярного обессоливания поровых вод осадочных формаций.

С этой целью определим количество соли dq , проникающей через горизонтальное сечение с единичной площадью, находящееся на высоте x в пределах толщи A . В соответствии с первым законом Фика:

$$dq = -m \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot d\tau. \quad (4.8)$$

Из уравнения (1.27) находим:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{2c_s}{h} \left[e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \cdot \sin \frac{\pi x}{2h} - e^{-9 \frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \cdot \sin \frac{3\pi x}{2h} + e^{-25 \frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \cdot \sin \frac{5\pi x}{2h} - e^{-49 \frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \cdot \sin \frac{7\pi x}{2h} \dots \right]. \quad (4.9)$$

Ряд этот быстро сходится, поэтому можно ограничиться двумя его первыми членами. Подставляя уравнение (4.9) в уравнение (4.8), получаем:

$$dq = \frac{2c_s \cdot D \cdot m}{h} \left[e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \cdot \sin \frac{\pi x}{2h} - e^{-9 \frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \cdot \sin \frac{3\pi x}{2h} \right] d\tau. \quad (4.10)$$

Интегрируя это выражение по τ в пределах от 0 до τ , находим:

$$q = \frac{8c_s \cdot h \cdot m}{\pi^2} \left[\left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \right) \sin \frac{\pi x}{2h} - \frac{1}{9} \left(1 - e^{-9 \frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \right) \cdot \sin \frac{3\pi x}{2h} \right]. \quad (4.11)$$

Эта функция позволяет вычислить количество соли, проникающей за время τ через единичную площадку, находящуюся в пределах толщи A на высоте x от ее основания. Если принять $x=h$, то величина q окажется равной количеству соли, вышедшей из толщи A в толщу B за время τ . В этом случае имеем:

$$q = \frac{8c_s \cdot h \cdot m}{\pi^2} \left[\left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \right) + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-9 \frac{\pi^2}{4h^2} \cdot D \cdot \tau} \right) \right]. \quad (4.12)$$

При $\tau=0$ в поровых водах толщи A , имеющих концентрацию c_s , находилось растворенного вещества:

$$Q = S \cdot h \cdot c_s \cdot m. \quad (4.13)$$

Для единичной площади, приняв $S=1$, можно записать:

$$q = \alpha \cdot q_0, \quad (4.14)$$

где α — коэффициент, варьирующийся от 0 до 1, который показывает, какая часть первоначальных запасов соли в поровых водах толщи A вышла за ее пределы за время τ .

Подставляя в равенство (4.14) уравнения (4.12) и (4.13), после преобразований получим:

$$\tau = -\frac{4h^2}{\pi^2 D} \cdot \ln (1 - 1,23 \cdot \alpha). \quad (4.15)$$

При этом вторым членом уравнения (4.12) пренебрегаем. Вследствие того, что при выводе уравнения (4.15) мы ограничились только одним членом ряда (4.9), можно получить действительные решения только при величине $\alpha \leq 0,8$. Пусть $\alpha = 0,8$, тогда

$$\tau = 1,676 \frac{h^2}{D}. \quad (4.16)$$

Сравнивая (4.16) и (4.7), находим, что посредством уравнения (4.16) вычисляется время обессоливания поровых вод толщи А при величине критерия $F_0 = 1,676$.

Нетрудно убедиться, что если при вычислении q учитывать не один первый член ряда (4.9), а несколько его членов, то для одного и того же τ величина α существенно возрастает. Рассмотрим с этой целью пример.

Из (4.14) с учетом (4.12), (4.13) и (4.9) следует при $n=6$:

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{q}{q_0} = \frac{8}{\pi^2} \cdot & \left[\left(1 - e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} D\tau} \right) + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-\frac{9\pi^2}{4h^2} \cdot D\tau} \right) + \right. \\ & + \frac{1}{25} \left(1 - e^{-\frac{25\pi^2}{4h^2} D\tau} \right) + \frac{1}{49} \cdot \left(1 - e^{-\frac{49\pi^2}{4h^2} D\tau} \right) + \\ & \left. + \frac{1}{81} \left(1 - e^{-\frac{81\pi^2}{4h^2} D\tau} \right) + \frac{1}{121} \left(1 - e^{-\frac{121\pi^2}{4h^2} D\tau} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Из этого уравнения получаем, что при $\tau=0$ $\alpha=0$, а при $\tau=\infty$ $\alpha=0,9663$.

Пусть мощность обессоливаемой толщи $h=100$ м, а $D=1 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Тогда в соответствии с уравнением (4.16) при $\alpha=0,8$ $\tau=1,676 \cdot 10^{14}$ сек. Подставив это значение в уравнение (4.17), найдем, что $\alpha=0,9532$.

Таким образом, посредством формулы (4.16) фактически определяется время обессоливания поровых вод не на 80%, а более чем на 95%.

Задаваясь различными значениями h , вычислим по уравнению (4.16) время обессоливания поровых вод, насыщающих глины с коэффициентом диффузии $D=1 \cdot 10^{-6}$ см²/сек и пески с $D=7 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Результаты вычислений приведены в табл. 24.

Таблица 24

Время обессоливания поровых вод осадочных формаций мощностью h
($t=25^\circ\text{C}$, $p=1$ atm)

h , м	50	100	200	500	1000	2000
τ , млн. лет	Глина	1,3	5,3	21,3	133	533
	Песок	0,2	0,8	3,0	19,0	76,3

Числа таблиц 23 и 24 характеризуют одно и то же явление, но с разных позиций. В табл. 23 указаны максимальные мощности осадочных формаций, поровые воды которых подвергаются практически полному обессоливанию за отдельные периоды геологического времени. В табл. 23 указано время практически полного обессоливания поровых вод, заключенных в осадочных толщах различной мощности.

Из таблиц видно, что кинетика процессов молекулярно-диффузионного обессоливания поровых вод осадочных отложений находится в за-

висимости от диффузационной проницаемости отложений. Но последняя зависит в свою очередь от эффективной пористости отложений и ею определяется. Поэтому кинетику процессов обессоливания можно в первом приближении коррелировать с пористостью отложений. В реальных породах последняя варьирует в очень широких пределах и зависит в первую очередь от их генезиса, минералогического и гранулометрического состава, возраста и глубины залегания.

Сейчас накоплено очень много данных по пористости горных пород седиментационных бассейнов, частично обобщенных в многочисленных статьях и книгах. Необходимые нам данные о пределах варьирования пористости основных типов осадочных образований мы заимствуем в основном из сводки Энгельгардта (1964).

Прибрежно-морские современные пески имеют пористость от 0,38 до 0,78. Пески, залегающие в седиментационных бассейнах на глубинах до 4 км и более, сохраняют значительную часть указанной первоначальной пористости, если они не подвергались цементации за счет эпигенетических химических процессов. Последние снижают пористость песчаниковых пород до 0,3—0,2 и ниже. В общем случае снижение пористости тем больше, чем древнее — в геологическом смысле — песчаники. Это означает, что процессы цементации протекают очень медленно и соизмеримы по своей длительности с процессами молекулярно-диффузационного массопереноса, определяющими обессоливание поровых вод. Более того, эти процессы протекают синхронно, вследствие чего интенсивность обессоливания поровых вод затухает геологически длительно и, как правило, не может быть оценена только по определяемой в настоящее время пористости водовмещающих песчаников.

Первичная пористость морских глинистых осадков всегда намного выше пористости песчаных образований. Она варьирует в пределах от 0,5 до 0,9. Свежие глинистые осадки структурной прочностью не обладают и под давлением вышележащих отложений значительно уплотняются. По данным экспериментальных и натурных наблюдений, уплотнение происходит по экспоненциальному кривой. Это означает, что пористость глинистых осадков максимально и наиболее быстро снижается на первых стадиях диагенетического уплотнения осадков, а в последующем снижается очень медленно, достигая в среднем величины $\sim 0,1$ при глубине их залегания около 2000 м. Скорость понижения пористости и соответственно массоемкости поровых вод глинистых отложений зависит от скорости осадконакопления и может быть относительно большой. Например, при реально наблюдаемой в дельтовых областях крупных рек скорости отложения глинистых осадков около 2 мм/год они погружаются на глубину 2000 м примерно за 10 млн. лет, испытав снижение пористости до $\sim 0,1$. Соленость поровых вод при этом не изменится, так как снижение пористости и массоемкости поровых вод осадков происходит без изменения граничных условий. Таким образом, в отличие от песчаниковых образований глинистые отложения способны «захоронять» в своих порах воды бассейнов, в которых они отлагались при пониженной пористости и соответственно пониженной диффузационной проницаемости до изменения граничных условий.

Чистые карбонатные породы образуются за счет карбонатных илов, первичная пористость которых может достигать пористости глинистых илов. Уплотнение их происходит по механизму уплотнения глинистых осадков, но протекает значительно медленнее, вследствие чего на глубине порядка 600 м могут находиться очень пористые и проницаемые известняки. Рифовые известняки в соответствии с механизмом своего образования характеризуются существенной кавернозностью, которая может сохраняться даже в самых древних геологических формациях. В отличие от них известняки, сформировавшиеся из карбонатных илов, подвергаются диагенетическим и эпигенетическим химическим процес-

сам, которые снижают пористость известняков до сотых долей единицы. Однако пористость писчего мела даже на глубине 1500 м не снижается ниже 0,3—0,4. Для плотных карбонатных пород характерна трещинная порозность, играющая большую роль в процессах массопереноса. Таким образом, карбонатные породы могут иметь очень различную диффузионную проницаемость, вследствие чего процессы молекулярно-диффузионного их обессоливания могут протекать с различной интенсивностью.

Следует специально оценить роль в процессах массопереноса трещинной порозности, которая характерна не только для известняков, но и для большинства других плотных горных пород. Расчленяя толщу последних на относительно малые блоки, трещины вызывают появление относительно больших локальных градиентов химических потенциалов между жидкой фазой трещин, с одной стороны, и порового пространства, с другой стороны. Плотность диффузионных потоков в этом случае значительно возрастает, что вместе с малой массоемкостью блока пород обеспечивает быстрое рассоление их поровых вод. Это обстоятельство объясняет всегда наблюдаемое отсутствие в трещиноватых породах (известняках, песчаниках, пелитах) остаточного засоления их поровых вод при нахождении пород в зоне развития пресных подземных вод. Обычно это явление объясняют промытостью пород, не уточняя при этом механизм этого процесса. Но такие породы в монолите имеют ничтожно малую пористость, исключающую их фильтрационную проницаемость. Поэтому они не могут быть промыты в прямом смысле этого слова.

Особую группу осадочных отложений образуют галогенные породы, среди которых наибольший интерес для нас представляют соляные породы и в особенности каменная соль. В современных солеродных водоемах минеральные новообразования представляют собой агрегаты кристаллов и зерен разного размера, разделенные порами, пустотами и кавернами. В последних находится межкристальная погребенная рапа, содержание которой колеблется в очень широких пределах — от 10 до 50—60% (Иванов, 1953). Ископаемая каменная соль практически лишена пористости, фильтрационно непроницаема. Из-за отсутствия в ней свободной воды диффузия в соли протекает очень медленно — на 14—20 порядков медленнее, чем в водонасыщенных породах.

Переход первоначального высокопорозного осадка в каменную соль, лишенную пористости, изучен очень слабо. Предполагается, что он происходит главным образом за счет химических процессов на диагенетической стадии и завершается в геологически очень краткие сроки и на небольшой глубине (Копнин, 1964). Подтверждением этого указания могут, вероятно, служить соляные залежи, формирующиеся во временнообводняемых внутриконтинентальных озерах Калифорнии (Pierce and Rich, 1962). Их формирование началось, как показывают изотопные исследования в озере Серлс, не позже чем 16 000 лет назад (Geology of Southern California, 1954).

За это время из рыхлых соляных масс, содержащих до 25—50% маточных рассолов (оз. Серлс), образовались слои чистой твердой соли, залегающие на глубине 36 м (оз. Бристоль), 90 м (оз. Бостон) и 300 м (Долина Смерти).

Более существенным подтверждением служит, однако, широкое распространение на земном шаре каменной соли третичного возраста, полностью лишенной, несмотря на свой небольшой абсолютный возраст и небольшую глубину залегания, следов своей первоначальной высокой порозности. Следовательно, пористость и соответственно массоемкость жидкой фазы соляных толщ, за исключением внутриинформационных полностью обособленных скоплений рассолов, очень быстро снижаются до нуля, а молекулярно-диффузионный перенос минерального вещества се-

диментационных рассолов должен быть резко ограничен в пространстве и времени. Кроме того, он не может происходить без участия твердой фазы. Седиментационные рассолы имеют состав, равновесный составу твердой фазы. Даже самое незначительное обессоливание жидкой фазы должно повлечь за собой растворение твердой фазы. Поэтому процесс массопереноса, начавшийся по второй модели, быстро перейдет в массоперенос по первой модели. Границу между ними провести невозможно. Поэтому рассмотрение процессов необходимо делать в пределах первой модели массопереноса. Массоперенос по второй модели необходимо ограничить незасоленными осадочными формациями, содержащими ископаемые поровые воды повышенной концентрации.

В морских отложениях верхним пределом этой концентрации является средняя соленость воды современного океана, ибо в геологическое время соленость воды мирового океана не могла варьировать в сколько-нибудь значительных пределах. Основываясь на многих геологических и геохимических фактах, на это неоднократно указывал В. И. Вернадский. Новые доказательства в подтверждение этого вывода были приведены недавно Холландом (Holland, 1966).

Соленость воды внутриконтинентальных водоемов и прибрежноморских лагун варьировала в более значительных пределах, вещественным подтверждением чего являются рассеянные и пластовые находки в осадочных образованиях таких водоемов хлоридных и сульфатных минералов. По экспериментальным данным ряда исследователей, кристаллизация и осаждение гипса в результате испарительного концентрирования морской воды начинается при увеличении ее солености в 3,35 раза (Stewart, 1963). Иловые воды будут в этом случае содержать 90—100 г/л и более хлористого натрия. Галит начинает кристаллизоваться из нормальной морской воды, когда объем ее уменьшится до $\sim 0,1$ первоначального объема, а концентрация в ней хлористого натрия возрастет до 310 г/л и выше.

Наиболее благоприятной средой для накопления и геологически длительного сохранения поровых вод повышенной концентрации являются глинистые породы с высокой степенью геостатического уплотнения. Диффузионно-молекулярное рассоление поровых вод таких пород характеризуется наименьшей интенсивностью. Но, как показывают числа таблиц 23 и 24, даже в этом случае диффузионное обессоливание поровых вод осадочных формаций происходит очень быстро * и должно поэтому иметь исключительное значение в геохимической истории подземных вод. Мощности обессоливаемых таким образом осадочных образований, варьирующих у глин докайнозойского возраста от 500 до 1000 м, соизмеримы с реальными мощностями глинистых формаций седиментационных бассейнов. Это означает, что сохранение ископаемого минерального вещества древнее кайнозойского возраста в поровых водах осадочных формаций реальной мощности едва ли возможно. Это означает также, что не может быть регионально распространенных погребенных вод морских водоемов и рассолов солеродных бассейнов мезозойского и тем более палеозойского возраста, так как в истории любого седиментационного бассейна были периоды, когда над солеными подземными водами и рассолами (или под ними, или между ними) имелись менее минерализованные воды относительно активного водообмена, напорные или грунтовые.

Локальные исключения из этого правила возможны. К их числу следует, вероятно, отнести внутрисолевые скопления рассолов, миграция которых через толщу галоидов затруднена из-за отсутствия у по-

* Реально оно происходит значительно быстрее, так как вычисления были сделаны для температуры 25° С, а фактически она всегда выше, что не может не сказаться на величине коэффициентов диффузии.

следних достаточной фильтрационной и диффузионной проницаемости. Сюда же должны относиться, если они вообще встречаются в природных обстановках, поровые воды морского генезиса в осадках мезозойского возраста, континентальная стадия развития которых началась в самые поздние этапы кайнозойского времени. Могут быть установлены, вероятно, и другие исключения.

По-иному должно обстоять дело с кайнозойскими отложениями. Почти на всех континентах или на их островных обрамлениях имеются области альпийской складчатости, в пределах которых развиты внутренние впадины и краевые прогибы, выполненные очень мощными толщами морских образований. Переход этих образований в континентальную стадию развития или существенное снижение солености воды в бассейнах осадконакопления происходили не ранее нескольких миллионов или десятков миллионов лет назад. При мощности отложений в несколько сотен или тысяч метров обессоливание поровых вод не могло, как это следует из табл. 24, дойти до стадии «практически полного обессоливания». В реальных бассейнах поровые воды должны быть обессолены в очень разной степени в зависимости от геологической истории, гидродинамической структуры, мощности осадочных образований и других факторов.

В качестве примеров образований такого типа можно назвать майкопскую толщу Крымско-Кавказской геологической провинции, третичные формации бассейнов Камчатской складчатости и т. п. Рассмотрим по имеющимся данным распределение солености поровых вод в таких бассейнах.

Молекулярно-диффузионные зоны рассоления в кайнозойских бассейнах

Произведенный выше анализ механизма и интенсивности молекулярно-диффузионного обессоливания поровых вод осадочных формаций позволяет сопоставить теоретически ожидаемое и реально наблюдаемое распределение солености поровых вод в вертикальном разрезе кайнозойских седиментационных бассейнов, выполненных мощными толщами глинистых пород. Такое сопоставление удобно сделать применительно к конкретным бассейнам. В качестве последних рассмотрим Восточно-Предкавказский бассейн и один из бассейнов Японии.

Восточно-Предкавказский бассейн, майкопская толща. В длинной цепи предгорных седиментационных бассейнов, протягивающихся по северному краю Крымско-Кавказско-Копетдагской зоны альпийской складчатости, характерным членом разреза является майкопская толща. Толща формировалась в морских бассейнах нормальной солености, начиная с нижнего олигоцена и до низов среднего миоцена. Перекрываются она преимущественно морскими, а иногда и лагунными отложениями неогенового возраста, содержащими рассеянные и пластовые эвапориты. Мощность ее достигает 1000—2000 м. Толща имеет в общем флишоидный облик, в разрезе ее резко преобладают глины. Вследствие этого толща в целом играет роль выдержанного регионального водоупора между подмайкопскими и надмайкопскими водоносными комплексами и горизонтами. Вместе с тем толща содержит слои и прослой водоносных песков и песчаников локального или более или менее регионального распространения. Континентальный этап развития толщи начался на разных участках в разное время, но, как правило, не ранее сарматского времени (начало позднего миоцена) и не позже позднего плиоцена.

В Предкавказье воды водоносных горизонтов майкопской толщи имеют соленость от 1,36 до 32,12 г/л при глубине залегания от ~400 до 2400 м. Исключение составляет Озек-Суатская структура, в пределах

которой соленость вод на глубине 2350 м достигает 53,2 г/л (Киссин, 1964). Слабоминерализованные воды распространены в местах выхода майкопских отложений на поверхность. По мере их погружения соленость вод увеличивается, имея в общем наибольшую величину в наиболее древних отложениях толщи. Основным компонентом соленых вод является хлористый натрий.

Распределение солености вод водоносных горизонтов и поровых вод глинистых формаций майкопской толщи в зависимости от глубины может быть охарактеризовано на примере Прикумского района Предкавказья (табл. 25). Данные ст. 1—3 этой таблицы взяты из монографии И. Г. Киссина (1964), данные ст. 4 и 5 подсчитаны нами для значений $h=1500$ м и $c_s=35$ г/л.

Таблица 25
Соленость вод майкопских отложений Прикумского района Предкавказья

Площадь; скважина	Глубина опробования, м	Соленость, г/л	$(x/h)^{**}$	$(c/c_s)^{***}$
Журавская, 16	517	5,5*	0,98	0,16
Журавская, 32	838—893	18,2	0,75	0,52
Журавская, 5	935	12,6*	0,72	0,36
Чкаловская, 1	1028—1055	20,7	0,71	0,59
Прасковейская, 9	2400—2410	29,8	0,13	0,85
Отказненская, 1	2420—2426	29,9	0,12	0,86

* Поровые воды, отжатые из глин.

** x — высота над подошвой толщи, h — мощность толщи.

*** c и c_s — наблюдаемая и начальная солености воды.

Формирование майкопской толщи завершилось примерно 20 млн. лет назад. Если бы ее обессоливание началось с этого момента, то распределение солености по глубине толщи было бы близким к кривой для $F_0=0,06$. Но в действительности толща находилась почти весь неоген в основании морских бассейнов осадконакопления с водой, нормальной или близкой к нормальной солености. Поэтому рассоление толщи началось, вероятно, не ранее 4—2 млн. лет назад. В этом случае распределение солености должно следовать кривым для $F_0=0,01$ или 0,005.

Эмпирическая кривая распределения солености (пунктирная линия на рис. 4.11) не совпадает с теоретическими кривыми и, хотя по виду близка к последним, пересекает их. Вероятную причину указать не трудно. Теоретические кривые вычислены для однородного распределения температуры во всей толще — 25° С. В действительности температура у кровли толщи близка к 50° С, а у подошвы достигает 120—130° С. Коэффициент диффузии хлористого натрия при температуре 50° имеет величину порядка $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, а при 120—130° его величина возрастает до $(10—12) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (см. табл. 5). Следовательно, можно предполагать, что отклонение эмпирической кривой от теоретических вызвано неоднородным распределением температуры по глубине толщи. Если решить основное уравнение массопереноса, выразив в нем D в виде функции от x/h , то теоретическая кривая распределения будет близка по виду к эмпирической. Укажем, что при $\tau=12$ млн. лет и $D=10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ величина $F_0=0,168$. Это означает, что теоретическая и эмпирическая кривые в нижней части графика точно совпадают. Если принять $\tau=4$ млн. лет, то $F_0=0,06$. В этом случае совпадение кривых наблюдается в верхней половине графика.

Таким образом, анализ рис. 4.11 приводит к выводам:

1) в Прикумском районе наблюдаемое распределение солености пластовых и поровых вод майкопской толщи в ее вертикальном разрезе

есть результат молекулярно-диффузационного переноса минерального вещества этих вод снизу вверх;

2) этот перенос начался, судя по геологическим данным и совпадающей с ними теоретической оценке, в поздний плиоцен, может быть около 4 млн. лет назад;

3) на процессы массопереноса большое влияние оказывает геотемпературное поле.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что процессы молекулярно-диффузационного массопереноса распространились за геологически очень краткое время — единицы миллионов лет — до подошвы майкопской толщи, находящейся на глубине около 2000 м.

Бассейн Ниигата (Япония). На востоке Евроазиатского материка от Чукотки до Индонезии протягивается пояс тихоокеанской складчатости, в пределах которого формирование складчатых горных сооружений, начавшееся в позднемезозойское время, продолжается до настоящего времени. Здесь в неогене и плейстоцене на складчатом геосинклинальном субстрате в относительно небольших бассейнах формировались морские и континентальные осадки большой мощности. В некоторых таких бассейнах смена морского осадконакопления на континентальное произошла в самом начале или середине плейстоцена, т. е. не позднее 1—2 млн. лет назад. Это дает возможность изучить кинетику молекулярно-диффузационного обессоливания седиментационных морских вод в начальной стадии этого процесса.

Удобным объектом для такого изучения является газонефтеносный бассейн Ниигата в северо-западной прибрежной части острова Хонсю (Япония). На востоке и юге бассейн окаймлен горными сооружениями, на западе и северо-западе уходит под уровень Японского моря. Субаэральная часть бассейна представляет собой аллювиальную равнину. В основании осадочного выполнения бассейна, имеющего синклинальную структуру, находятся граниты и метаморфизованные палеозойские породы. Осадконакопление в бассейне началось в миоцене с формирования мощной толщи вулканогенных образований. На последних несогласно залегают мелководные морские осадки миоцена и нижнего и среднего плиоцена: сланцы, песчаники и аргиллиты. Их суммарная мощность около 3 тыс. м. На них несогласно залегает толща осадков верхнего плиоцена — морских песков и глин с прослойками лигнита мощностью около 1000 м. Завершает разрез толща плейстоценовых отложений мощностью до 1300 м, сложенных рыхлыми песками, гравием, аргиллитами. Эти отложения начали накапливаться в мелком морском

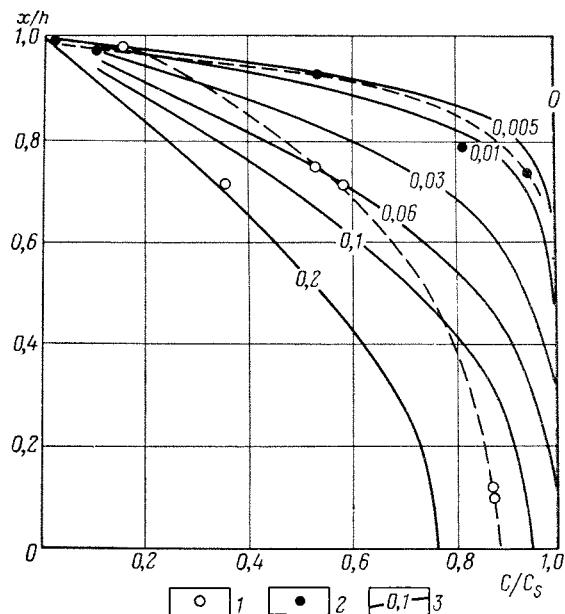


Рис. 4.11. Распределение относительной солености подземных вод в вертикальном разрезе майкопской толщи (Прикумский район Предкавказья) и нефтегазового бассейна Ниигата (Япония):

1 — эмпирические точки для майкопской толщи; 2 — эмпирические точки для бассейна Ниигата; 3 — теоретические кривые

бассейне, который сменился солоноватым, а затем и пресным водоемом. Галогенные образования в кайнозойских и более древних отложениях отсутствуют полностью.

В бассейне развиты пресные грунтовые воды и пластовые напорные воды, соленость которых увеличивается с глубиной от 1—2 г/л до солености морской воды (табл. 26). Химический состав наиболее минерализованных вод очень близок к составу морской воды, что указывает на их седиментационный генезис, с одной стороны, и на малую метаморфизацию состава, с другой стороны. Суммарная мощность осадков, первоначально содержащих седиментационные морские воды, близка к 5000 м. Однако миоценовые отложения мощностью около 2000 м метаморфизованы и имеют очень низкую проницаемость; водоносны главным образом по трещинам. Если их исключить из суммарной мощности, то толща осадков, содержащих морские седиментационные воды, уменьшится до 3000 м (нижний плиоцен — низы нижнего плейстоцена).

Таблица 26

Состав пластовых вод газонефтяного бассейна Нигата¹

Скважина	Глубина скважины, м	Относительная глубина x/h	pH	Концентрация, мг/л								Геологический возраст
				HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$(\frac{c}{c_s})^2$	
Утино:	261	—	7,1	923	1 110	Нет	43	500	168	126	—	Плейстоцен То же " " Плиоцен То же
	525	0,99	7,5	1040	2 040	"	68	1 200	157	152	0,06	
	702	0,96	7,5	1300	8 380	"	255	4 220	353	600	0,10	
	836	0,93	7,5	1070	15 740	"	390	8 650	283	584	0,43	
	1530	0,79	7,7	529	18 460	"	472	10 360	497	482	0,81	
	1800	0,74	7,8	388	19 470	2713	330	10 580	782	497	0,95	
Морская вода ³			8,2	143	19 440		389	10 818	410	130		

¹ По данным работы „Геология и минеральные ресурсы Японии“, 1961.

² Подсчитано по концентрации хлор-иона.

³ Средний состав воды современного океана.

Учитывая высокую температуру пластовых вод, можно полагать, что коэффициент диффузии хлористого натрия в водной фазе пород имеет величину не ниже $10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Если принять $\tau = 1$ млн. лет, $h = 5000 \text{ м}$, $D = 10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, то по формуле (4.7) $F_0 = 0,004$. Эмпирические же точки при расчетной величине $h = 5000 \text{ м}$ находятся вблизи линии для величины $F_0 \approx 0,005$. Этой величине F_0 соответствует время $\tau \approx 1,4$ млн. лет. Расхождение может быть следствием несколько заниженной величины коэффициента диффузии D , но оно вполне может соответствовать действительности, так как длительность всего плейстоцена составляет около 2 млн. лет, а смена морского водоема пресноводным произошла в нижнем плейстоцене.

Обращают на себя внимание, во-первых, подобие эмпирической и теоретической кривых распределения солености и, во-вторых, очень значительная (более 1 тыс. м) глубина проникновения процессов молекулярно-диффузионного обессоливания седиментационных вод морского генезиса. Это еще раз указывает на исключительную роль рассматриваемых процессов в геохимической истории подземных вод и на малую вероятность сохранения соленых ископаемых вод в докайнозойских отложениях.

Если мощность h принять равной 3 тыс. м, то эмпирические точки расположатся вдоль кривой с величиной $F_0 = 0,03$, которой соответствует

время около 8,5 млн. лет. Это число не реально, так как обессоливание не могло начаться ранее 2 млн. лет назад. Адекватное увеличение под действием температуры величины D маловероятно, поэтому мощность обессоливаемой толщи действительно должна приближаться к 5 тыс. м. Некоторое влияние на увеличение интенсивности массопереноса могут оказывать процессы уплотнения осадков с сопутствующим вытеснением части поровых вод и, кроме того, конвективный вынос массы по обводненным разломам, питающим термальные источники. Однако значение этих процессов не может быть значительным вследствие преобладания в разрезе глинистых пород.

Влияние геотемпературного и геогравитационного полей

Водная фаза осадочных формаций в каждом седиментационном бассейне находится в условиях непрерывного воздействия планетарных полей: геотемпературного и геогравитационного. Их очевидные проявления — увеличение температуры и давления с глубиной — не могут не оказать влияния на процессы молекулярно-диффузационного массопереноса в подземных водах, так как движущая сила таких процессов, градиент химического потенциала, находится в зависимости и от температуры, и от давления:

$$\text{grad } \mu_i = \bar{v}_i \cdot \text{grad } p - \bar{s}_i \cdot \text{grad } T + \text{grad } \mu_i^c,$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента, \bar{v}_i — его парциальный молярный объем, p — давление, \bar{s}_i — парциальная молярная энтропия, T — температура, μ_i^c — концентрационно-зависимая часть химического потенциала.

Молекулярно-диффузационный массоперенос в подземных водах в изобарно-изотермических условиях в отсутствие внешних сил рассмотрен нами выше. Учтем теперь геотемпературное и геогравитационное поля.

Повышение температуры с глубиной сказывается на массопереносе в двух направлениях. Во-первых, оно вызывает увеличение коэффициента молекулярной диффузии, так как последний связан с температурной зависимостью:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (\text{см. 2.17})$$

Во-вторых, наличие градиента температуры обусловливает термо-диффузионный перенос вещества в сторону более низких температур.

Повышение давления с глубиной в покоящихся водных фазах осадочных формаций под действием силы тяжести земли также влияет на массоперенос в двух направлениях. Во-первых, оно уменьшает величину коэффициентов диффузии и, во-вторых, градиент давления вызывает эффект бародиффузии.

Все сказанное выше о влиянии температуры и давления на коэффициенты диффузии растворенного вещества в свободных жидкостях полностью относится к водной фазе осадочных формаций седиментационных бассейнов. Но в последних температура и давление действуют одновременно и в противоположных направлениях. Следовательно, задача сводится к выяснению относительной их роли в изменении коэффициентов диффузии с глубиной.

Теоретически задачу эту исследовать невозможно, поэтому рассмотрим экспериментальные данные, имеющиеся в литературе (Cuddeback и др., 1953; Higaoka, 1959; Nagaraian и др., 1966). Данные относятся к свободным жидкостям и расплавам солей и позволяют сделать более или менее обоснованные выводы по интересующему нас вопросу.

Результаты экспериментов показаны на рис. 4.12, 4.13 и 4.14. Зависимость $D=f(p, t)$ для водных растворов электролитов и для трития в чистой воде (рис. 4.12) резко отличается от аналогичной зависимости для органических жидкостей и расплавов солей: в первом случае на полулогарифмических диаграммах представлены сложные кривые с несколькими максимумами и минимумами, во втором случае — это прямые линии. Причина различия заключается, как нам кажется, не в структурных особенностях растворов электролитов, органических жидкостей и расплавов солей, а в несовершенстве экспериментальной методики Р. Б. Куддебека и др. К данному выводу нетрудно прийти, если

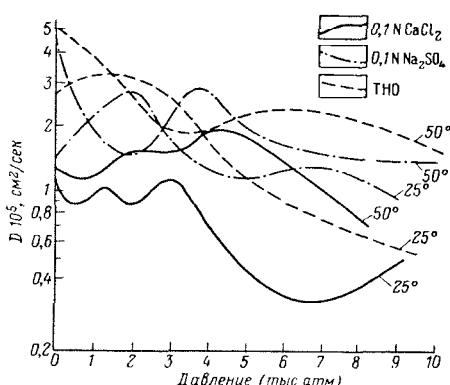


Рис. 4.12. Зависимость коэффициентов самодиффузии воды (трития), серы и кальция в водных растворах от давления и температуры (по R. B. Cuddeback и др., 1953)

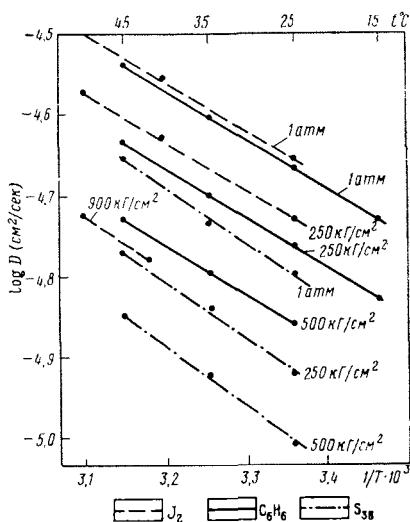


Рис. 4.13. Зависимость коэффициента самодиффузии C_6H_6 и коэффициентов диффузии I_2 и S_{38} в бензole от давления и температуры (по H. Nagaoka, 1959)

учесть, что в растворах электролитов зависимость $\log D=f(t)$ имеет линейный характер (см. табл. 5), а зависимость вязкости воды и водных растворов электролитов от давления изображается простыми линиями (Bridgman, 1964; Bett and Cappi, 1965; Horpe and Johnson, 1966). Это видно, например, на рис. 4.15. Так как величина коэффициента диффузии во всех жидкостях непосредственно связана с их вязкостью, то сделанный вывод представляется очевидным.

Используя данные Куддебека и др. по самодиффузии кальция в его децинормальных хлоридных растворах до давления ~ 1 тыс. атм, а также данные других исследователей по диффузии в названных выше системах, получим средние числа, характеризующие изменение величины коэффициента диффузии при увеличении температуры на 1°C и давления на 1 атм (табл. 27, ст. 2—3).

В пяти случаях из шести получены вполне соизмеримые числа для всех диффузионных систем. Чтобы придать им геологический смысл, приведем их к тем соотношениям давления и температуры, которые наблюдаются в седиментационных бассейнах (табл. 27, ст. 4 и 5). При увеличении глубины на 100 м давление увеличивается в среднем на 10 атм (гидростатическое давление) или на 25 атм (геостатическое давление), а температура на $\sim 3^\circ\text{C}$. В верхней зоне седиментационных бассейнов (до глубин ~ 1000 —1500 м), где давление в водной фазе осадочных формаций изменяется, как правило, по гидростатическому

закону, скорость увеличения коэффициента диффузии под влиянием возрастающей температуры при увеличении глубины на 100 м в 5,3—12,8 раз превышает скорость его уменьшения под влиянием гидростатического давления. Следовательно, влиянием давления в этой зоне можно пренебречь. В более глубоких зонах, где давление в водной фазе меняется по геостатическому закону, а градиент изменения температуры, как правило, имеет меньшие числовые значения, давление и температура, действуя в противоположных направлениях, могут в конечном счете почти сравняться по интенсивности своего воздействия на величину коэффициентов диффузии в водной фазе. Это обстоятельство

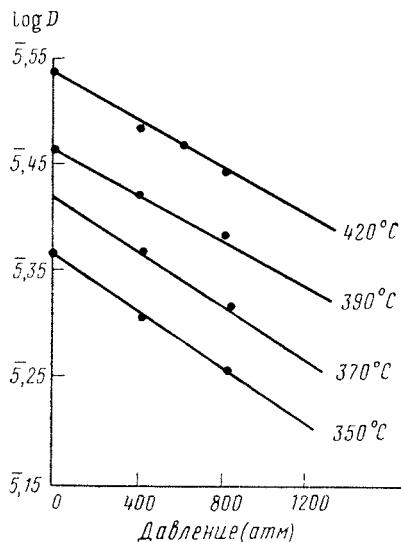


Рис. 4.14. Влияние давления на диффузию иона Cs^{134} в расплавленном NaNO_3 (по M. K. Nagarajan and J. O'M. Bokris 1966)

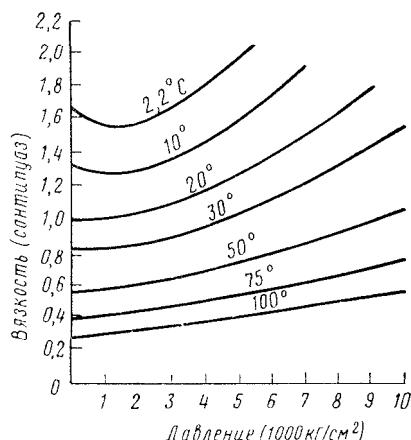


Рис. 4.15. Зависимость абсолютной вязкости воды от давления и температуры (по K. E. Bett and J. B. Cappi, 1965)

приобретает реальное значение, вероятно, на очень значительных глубинах.

Сформулированные закономерности относятся к «среднему» седиментационному бассейну. Конкретное содержание они приобретают применительно к геотермобарическим условиям каждого бассейна в отдельности. В этом случае до получения новых данных по зависимости $D=f(p, t)$ в водных растворах электролитов и особенно в растворах хлористого натрия можно использовать средние числа табл. 27.

Таблица 27

Скорость изменения коэффициентов диффузии под влиянием температуры и давления

Диффундирует	$(\Delta D)_1 \cdot 10^{-5}$ на 1°C	$(\Delta D)_2 \cdot 10^{-5}$ на 1 атм	$(\Delta D)_1 / (\Delta D)_2$ на 100 м глубины	
			гидростатическое давление	геостатическое давление
$0,1\text{N}\text{CaCl}_2$ в $0,1\text{N}\text{CaCl}_2$	0,015	0,00035	12,8	5,1
Cs в CsNO_3	0,013	0,00034	11,5	4,6
Cs в NaNO_3	0,013	0,00064	6,2	2,5
C_6H_6 в C_6H_6	0,08	0,0046	5,3	2,1
I_2 в C_6H_6	0,08	0,0024	10,0	4,0
S^{38} в C_6H_6	0,04	0,007	1,7	0,7

Из сказанного следует вывод, что увеличение с глубиной коэффициентов диффузии минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов под влиянием геотемпературного поля существенно превышает их уменьшение под влиянием геогравитационного поля, по крайней мере до глубин, доступных современным методам бурения.

Термодиффузионный массоперенос

Возникновение в первоначально однородных жидкостях градиента концентрации под влиянием градиента температуры называется термодиффузией или эффектом Соре. Явление это было обнаружено немецким ученым К. Людвигом в 1856 г. и экспериментально изучено и объяснено в 1879—1881 гг. швейцарским ученым Ш. Соре. Его термодинамический анализ содержится в работах С. Де Гроота и П. Мазура (1964), Х. Дж. В. Тиррела (Tuttle, 1961) и других исследователей.

Для нас термодиффузия представляет интерес потому, что в земной коре температура повсеместно увеличивается с глубиной, а существующие геологически длительно геотермические градиенты неизбежно должны вызвать некоторое термодиффузионное разделение компонентов химического состава подземных вод в вертикальном разрезе седиментационных бассейнов. Необходимо получить количественную оценку этого эффекта.

Явление термодиффузионного разделения вещества заключается в следующем. Представим себе одномерную замкнутую систему, заполненную бинарным раствором какого-либо вещества в воде. В момент времени $t=0$ концентрация и температура раствора однородны ($\text{grad } c=0$, $\text{grad } T=0$). Затем одна сторона системы (например, верхняя) нагревается до температуры T_2 , а противоположная сохраняется при постоянной температуре T_1 так, что по истечении некоторого времени в системе установится постоянный градиент температуры ($\text{grad } T=\text{const}$). Экспериментальную систему можно сконструировать таким образом, чтобы в ней конвекция жидкости не происходила.

Но и в отсутствие конвекции градиент температуры обусловлит, как показал Соре, диффузионный поток вещества, в результате которого в первоначально однородной системе появится некоторый градиент его концентрации. Диффузионные потоки возникают вследствие различия теплового движения частиц в неравномерно нагретой системе, которое приводит к тому, что различающиеся по массе частицы перемещаются и в направлении градиента температуры, и в противоположном направлении, но в разных соотношениях.

По экспериментальным данным Соре и других исследователей, термодиффузионный поток вещества \vec{J}^T при отсутствии внешних сил и градиента давления можно описать уравнением:

$$\vec{J}^T = D^T \cdot \text{grad } T, \quad (4.18)$$

где D^T — коэффициент термодиффузии, T — температура в градусах Кельвина. В противоположность всегда положительному коэффициенту молекулярной диффузии D , знак D^T неопределен и для одних компонентов одного и того же раствора будет положительным, а для других отрицательным. В однокомпонентных системах термодиффузия не наблюдается: когда концентрация какого-либо компонента стремится к нулю, коэффициент термодиффузии должен обращаться в нуль. Следовательно, коэффициент термодиффузии и сам эффект Соре зависит от концентрации, а поэтому более точно термодиффузионный поток

растворенного вещества можно характеризовать вместо уравнения (4.18) уравнением:

$$\vec{J}_1^T = -x_1 \cdot x_2 \cdot D^T \cdot \text{grad } T, \quad (4.19)$$

где \vec{J}_1^T — термодиффузионный поток растворенного вещества, x_1 — его концентрация в мольных долях, x_2 — концентрация растворителя в мольных долях, D^T — коэффициент термодиффузии растворенного вещества.

Установление в системе градиента концентрации повлечет за собой появление концентрационной диффузии, которая в бинарном растворе происходит по уравнению:

$$\vec{J}_1^c = -D \cdot \text{grad } x_1, \quad (4.20)$$

где \vec{J}_1^c — диффузионный поток растворенного вещества, D — коэффициент концентрационной диффузии.

Результирующий поток растворенного вещества в системе составит:

$$\vec{J}_1 = \vec{J}_1^c + \vec{J}_1^T = -D \cdot \text{grad } x_1 - x_1 x_2 \cdot D^T \cdot \text{grad } T. \quad (4.21)$$

Распределение концентрации этого вещества в зависимости от координат и времени можно описать уравнением:

$$\frac{\partial x_1}{\partial \tau} = \text{div}(x_1 x_2 \cdot D^T \cdot \text{grad } T + D \cdot \text{grad } x_1). \quad (4.22)$$

Через некоторое время в системе установится стационарное состояние, когда поток вещества \vec{J}_1^T , возникающий под влиянием градиента температуры, и поток вещества \vec{J}_1^c , возникающий под влиянием градиента концентрации, будут равны и противоположны по направлению, т. е. взаимно уравновесят друг друга.

В этом случае:

$$\frac{\partial x_1}{\partial \tau} = 0 \quad \text{и} \quad \vec{J}_1^T + \vec{J}_1^c = 0, \quad (4.23)$$

откуда

$$D \cdot \text{grad } x_1 = -D^T \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \text{grad } T. \quad (4.24)$$

$$\frac{D^T}{D} = -\frac{1}{x_1 \cdot x_2} \cdot \frac{\text{grad } x_1}{\text{grad } T} = s_T.$$

Это отношение называется коэффициентом Соре и обозначается символом s_T . Помимо этого коэффициента, для характеристики разделения вещества вследствие термодиффузии используют также термодиффузионное отношение k_T , определяемое соотношением:

$$k_T = x_1 \cdot x_2 \cdot s_T \cdot T_m, \quad (4.25)$$

где T_m — средняя температура в системе.

Ее рекомендуется вычислять по уравнению:

$$T_m = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.26)$$

Экспериментальные исследования показывают, что стационарное распределение тепла между точками с заданными температурами достигается очень быстро, а соответствующее равновесное распределение концентрации очень медленно (в опытах минуты и многие часы соответственно).

По математическим исследованиям Де Гроота и Мазура (1964), стационарное распределение концентрации достигается через время, превышающее так называемое характеристическое время или время, равное ему. Это характеристическое время определяется соотношением:

$$\Theta = \frac{l^2}{\pi \cdot D}, \quad (4.27)$$

где l — расстояние между точками системы с различной температурой. В первом приближении можно принять, что возрастание градиента концентрации происходит экспоненциально в зависимости от Θ .

Коэффициент Соре в жидкостях и газах имеет величину порядка 10^{-3} — 10^{-5} град $^{-1}$. Поскольку коэффициенты концентрационной диффузии в свободных жидкостях и газах имеют величину порядка 10^{-5} см 2 /сек и 10^{-1} см 2 /сек соответственно, то коэффициент термодиффузии есть величина порядка 10^{-8} — 10^{-10} см 2 /сек·град в жидкостях и 10^{-4} — 10^{-6} см 2 /сек·град в газах. В растворах, насыщающих пористые среды, коэффициент термодиффузии имеет порядок 10^{-9} — 10^{-11} см 2 /сек·град.

С учетом определения k_T (4.25) уравнение (4.23) перепишется в виде:

$$\text{grad } x_1 = - \frac{D^T}{D} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \text{grad } T = - \frac{k_T}{T} \cdot \text{grad } T. \quad (4.28)$$

Таблица 28

Зависимость коэффициента Соре в растворах хлористого калия от температуры и концентрации
(по L. G. Longsworth, 1959)

T_m	c	$s_T \cdot 10^3$	T_m	c	$s_T \cdot 10^3$
15° C	1	—	35° C	1	1,09
	2	0,08		2	1,40
	3	0,45		3	1,58
	4	0,86		4	1,73
25° C	1	0,35	45° C	1	1,78
	2	0,76		2	1,92
	3	1,05		3	2,03
	4	1,33		4	2,10

В данной таблице: c — начальная концентрация KCl, моль/л; T_m — средняя температура.

Для одномерной системы уравнение (4.28) принимает относительно простую форму:

$$\frac{dx_1}{dz} = - \frac{k_T}{T} \cdot \frac{dT}{dz}. \quad (4.29)$$

Из уравнения (4.25) видно, что величина k_T и соответственно s_T находятся в зависимости от начальной концентрации раствора и его средней температуры. Зависимость s_T от начальной концентрации экспериментально изучалась Л. Г. Лонгсвортом (Longsworth, 1959), А. В. Лыковой (1960) и другими исследователями. В бинарных водных растворах хлористого калия она характеризуется данными табл. 28 и следующими данными Лыковой: при изменении начальной концентрации KCl от $0,99$ до $2,49$ моль/литр s_T увеличивается от $0,42 \cdot 10^{-3}$ до $0,84 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. По этим данным нетрудно определить, что величина k_T при возрастании начальной концентрации KCl на 1 г увеличивается в среднем на 2,5% от исходного значения.

Если пренебречь этой зависимостью k_T от начальной концентрации раствора и принять, что k_T имеет в данной системе постоянную величину, связанную только со средней ее температурой T_m , то интегрирование уравнения 4.29 приводит к зависимости:

$$\Delta x_1 = x_{12} - x_{22} = -k_T \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.30)$$

Это уравнение дает возможность оценить в первом приближении разделение растворенного вещества в бинарных растворах под влиянием температурного градиента. Его можно проверить по экспериментальным данным В. П. Журавлевой (1963), изучавшей нестационарную термодиффузию хлористого натрия в его свободном однородном

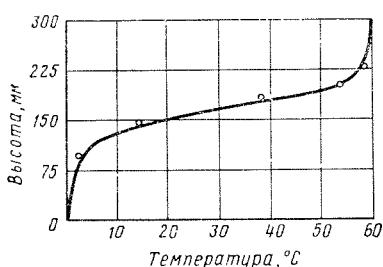


Рис. 4.16. Распределение температуры по высоте экспериментальной ячейки длиной $l=300$ мм при $\Delta t=60^\circ\text{C}$ (по В. П. Журавлевой, 1963)

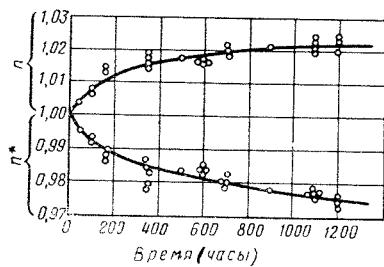


Рис. 4.17. Кривая кинетики разделения водного 1N раствора хлористого натрия:

n и n^* — относительная концентрация NaCl в нижней, относительно охлажденной части экспериментальной ячейки и в верхней, относительно нагретой части той же ячейки (по В. П. Журавлевой, 1963)

ном водном растворе при $\Delta t=60^\circ\text{C}$ $t_1=0^\circ\text{C}$, $t_2=60^\circ\text{C}$, $l=300$ мм. Коэффициент Сопе $s_T=0,85 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $x_1=0,0177$, $x_2=0,9823$.

Распределение температуры по высоте экспериментальной ячейки показано на рис. 4.16, а концентрации на рис. 4.17. Из рис. 4.17 следует, что разделение хлористого натрия при $\tau>1100$ часов уже почти не зависит от времени, вследствие чего может быть признано стационарным и вычислено по формуле (4.30). В конечном счете концентрация хлористого натрия повысилась, судя по рис. 4.17, на 2,4% от первоначальной его концентрации у холодной стенки ячейки и уменьшилась на $\sim 2,5\%$ у ее горячей стенки.

Средняя температура может быть вычислена по уравнению (4.26) при принятии $T_1=273+0=273^\circ\text{K}$ и $T_2=273+60=323^\circ\text{K}$:

$$T_m = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 301,4^\circ\text{K}.$$

Термодиффузионное отношение k_T в соответствии с уравнением (4.25) составит:

$$k_T = x_1 \cdot x_2 \cdot s_T \cdot T_m = 4,43 \cdot 10^{-3}.$$

Вычисленная по уравнению (4.30) разница концентрации хлористого натрия (в мольных долях) у противоположных стенок ячейки составит:

$$\Delta x_1 = -k_T \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = -8,81 \cdot 10^{-4}.$$

В пересчете на молярную концентрацию эта разница составляет:

$$\Delta c_1 = \Delta x_1 \cdot c = 0,0497 \text{ г-моль/л},$$

где c — молярная плотность раствора.

Экспериментально установленное разделение раствора при времени опыта $\tau > 1100$ часов составляет немного меньше пяти процентов от начальной концентрации, т. е. $\sim 0,05 \text{ г-моль/л}$, или в пересчете на массовые концентрации $2,9 \text{ г/л}$.

Вычисленная и экспериментальная величины разделения раствора очень близки, поэтому представляется возможным использовать формулу (4.30) для приближенной оценки термодиффузионного разделения растворенного вещества под влиянием геотемпературного поля.

Эту оценку выполним для следующих наиболее благоприятных для проявления эффекта Соре условий: а) подземные воды неподвижны; б) в их составе резко преобладающую роль играет хлористый натрий, поэтому в химическом отношении их можно рассматривать как бинарный раствор хлористого натрия *; в) конвекция подземных вод под влиянием геотемпературного поля не происходит; г) другие поля (геогравитационное и др.) влияния не оказывают; д) достигнуто стационарное состояние термодиффузионного разделения вещества подземных вод.

Градиент температуры в земной коре в среднем составляет $n \cdot 10^{-4} \text{ град/см}$, варьируя в пределах от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-5} \text{ град/см}$. Пусть $\text{град } T = 3 \cdot 10^{-4} \text{ град/см}$ ($\sim 1^\circ \text{C}$ на 33 м глубины); $T_1 = 293^\circ \text{K}$, $T_2 = 296^\circ \text{K}$, $\Delta l = 100 \text{ м}$, $c_{\text{NaCl}} = 1 \text{ моль/л}$, $s_T = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$.

По малости разницы температуры примем среднюю температуру T_m равной $294,5^\circ \text{K}$, не прибегая к вычислениям по формуле (4.26). Тогда:

$$k_T = x_1 \cdot x_2 \cdot s_T \cdot T_m = 4,591 \cdot 10^{-3},$$

а термодиффузионное разделение хлористого натрия (в мольных долях):

$$\Delta x_{\text{NaCl}} = - k_T \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = - 4,591 \cdot 10^{-5}.$$

В молярных концентрациях это разделение равно $0,00194 \text{ г/моль/л}$, а в массовых концентрациях $0,113 \text{ г/л}$.

Знак минус указывает, что хлористый натрий диффундирует в направлении, противоположном направлению возрастания температуры, т. е. снизу вверх.

Вычисленная величина термодиффузионного разделения хлористого натрия в подземных водах будет достигнута через время Θ , порядок которого в соответствии с (4.27) составляет $n \cdot 10^5$ лет (коэффициент диффузии $D \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$).

Принятые выше расчетные данные являются средними для седиментационных бассейнов, поскольку их варьирование происходит в относительно узких пределах. Вследствие этого порядок вычислений величины термодиффузионного разделения хлористого натрия в подземных водах можно рассматривать в качестве характерного для всех седиментационных бассейнов земного шара.

Следовательно, термодиффузионные явления, возникающие в седиментационных бассейнах под влиянием геотемпературного поля, вызывают перенос растворенного в подземных водах минерального вещества из более глубоких частей бассейна к менее глубоким. При дости-

* По экспериментальным данным Berkau и Fisher (1964), в водных растворах двух солей коэффициенты Соре имеют меньшие числовые значения, чем в соответствующих бинарных растворах той же концентрации.

жении стационарного состояния термодиффузионное разделение минерального вещества подземных вод в среднем составляет $n \cdot 10^{-1}$ г/л при изменении глубины на 100 м.

Реально это состояние, по-видимому, никогда не достигается из-за открытого в термодинамическом отношении характера седиментационных бассейнов.

Следует отметить, что в бинарных водных растворах вода как более легкий компонент растворов под влиянием геотемпературного градиента будет диффузионно мигрировать, как правило, в сторону более высоких температур, т. е. в глубь бассейнов.

Этот вывод следует также из уравнения, описывающего результирующий поток растворителя в процессах термодиффузии:

$$\vec{J}_2 = \vec{J}_2^c + \vec{J}_2^T = -D \cdot \text{grad } x_2 + x_1 \cdot x_2 \cdot D^T \cdot \text{grad } T. \quad (4.31)$$

Из этого уравнения очевидно, что термодиффузионный поток растворителя направлен в сторону увеличения температуры, а вызванный им поток растворителя вследствие концентрационной диффузии направлен в противоположную сторону.

Применительно к седиментационным бассейнам это означает, что вода, вплоть до установления стационарного состояния, будет диффузионно мигрировать под влиянием геотемпературного градиента в глубь бассейнов.

Бародиффузионный массоперенос

Бародиффузией называют явление разделения вещества растворов по молекулярному весу под влиянием градиента давления. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что это разделение происходит по диффузионному механизму и приводит к концентрированию более тяжелых молекул в области более высоких давлений. Эффект практически используется для разделения растворов посредством центрифуг, дающих возможность создавать огромные градиенты давления.

В земной коре последние возникают под влиянием гравитационного поля Земли и по своей относительной малости не могут проявляться столь интенсивно как в центрифугах. Однако эти градиенты устойчиво существуют в ходе геологического времени и неминуемо должны влиять на процессы физико-химического переноса и распределения минерального вещества в вертикальном разрезе подземной гидросферы, т. е. на формирование гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов. Эта роль гравитационного поля Земли привлекла особое внимание К. В. Филатова (1956), но до настоящего времени точно не оценена, ибо она исследовалась на основе материалов и методов только геологических наук. Однако такой подход недостаточен, так как гравитационное поле есть явление чисто физическое и его изучение должно основываться прежде всего на теории и методах физических наук.

Термодинамика явления впервые была рассмотрена Дж. У. Гиббсом (1878) и излагается в ряде обобщающих термодинамических работ (Де Гроот и Мазур, 1964; Ландау и Лифшиц, 1964; Guggenheim, 1957 и др.). Явление рассматривается также в курсах молекулярной физики (например, Кикоин и Кикоин, 1963) и в работах по теории масопереноса (Bird, 1956; Bird и др., 1958).

Количественная оценка явления на основе термодинамического его рассмотрения (Ландау и Лифшиц, 1964) составляет задачу настоящего раздела.

Постановка задачи о роли поля силы тяжести Земли в формировании гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов имеет

смысл только при условии, что подземные воды ниже их водного зеркала образуют материально единую систему. Реально это условие всегда выполняется, ибо регионально выраженная неразрывность подземных вод, существующая независимо от того, передают или не передают они гидростатическое давление, нарушается только локально, например в результате образования газо-нефтяных скоплений. Материальное единство подземных вод означает, что водонасыщенная толща горных пород всегда диффузионно изотропна и поэтому при термодинамическом рассмотрении безразлично, имеем ли мы дело со свободным раствором или с раствором, заполняющим пустоты горных пород. Разница этих двух форм нахождения растворов проявляется в кинетике диффузионных процессов.

Движущей силой физико-химических процессов переноса, к которым относится и бародиффузия, является химический потенциал.

При отсутствии внешних полей химический потенциал растворенного вещества в бинарных растворах характеризуется уравнением:

$$\mu_1 = -\bar{s}_1 \cdot T + \bar{v}_1 \cdot p + RT \cdot \ln c_1, \quad (4.32)$$

где \bar{s}_1 и \bar{v}_1 — парциальные молярные энтропия и объем растворенного вещества, c_1 — его молярная концентрация, p — равновесное давление, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная.

В этих же условиях химический потенциал растворителя (в рассматриваемом случае воды) в растворе описывается уравнением:

$$\mu_2 = -\bar{s}_2 \cdot T + \bar{v}_2 \cdot p - RT \cdot c_1, \quad (4.33)$$

где \bar{s}_2 и \bar{v}_2 — парциальные молярные энтропия и объем воды, c_1 — молярная концентрация растворенного вещества.

При отсутствии внешних полей бинарный раствор будет находиться в состоянии термодинамического равновесия при условиях:

$$T = \text{const}, \quad p = \text{const}, \quad \mu_1 = \text{const}, \quad \mu_2 = \text{const}.$$

Если такой равновесный раствор поместить в однородное поле силы тяжести (ускорение силы тяжести $g = \text{const}$), то последнее как внешняя сила обусловит неравенство потенциальной энергии разных частей раствора, а следовательно, термодинамическую неравновесность раствора в целом. В растворе возникнут процессы диффузионного переноса вещества в направлении повышения давления, которые приведут к установлению в нем градиента концентрации растворенного вещества. Последний вызовет молекулярную диффузию в противоположном направлении, которая через некоторое время в точности уравновесит бародиффузионный поток вещества. Так возникнет новое состояние термодинамического равновесия раствора — равновесия в поле силы тяжести Земли.

При помещении раствора в поле силы тяжести потенциальная энергия и энергия растворенного вещества и растворителя, а соответственно и их химические потенциалы возрастают на величину, пропорциональную величине гравитационного потенциала Φ , который равен:

$$\Phi = gh, \quad (4.34)$$

где h — высота относительно уровня сравнения, g — ускорение силы тяжести.

В результате уравнения (4.32) и (4.33) можно переписать в виде:

$$\mu_1^{(\Phi)} = \mu_1 + mgh = -\bar{s}_1 T + \bar{v}_1 \cdot p + RT \cdot \ln c_1 + mgh. \quad (4.35)$$

$$\mu_2^{(\Phi)} = \mu_2 + Mgh = -\bar{s}_2 T + \bar{v}_2 p - RT \cdot c_1 + Mgh, \quad (4.36)$$

где $\mu_1^{(\Phi)}$ и $\mu_2^{(\Phi)}$ — химические потенциалы растворенного вещества и растворителя в геогравитационном поле, m — масса одного моля растворенного вещества, M — масса одного моля воды.

При постоянной температуре система будет находиться в состоянии термодинамического равновесия при условиях:

$$\mu_1^{(\Phi)} = -\bar{s}_1 \cdot T + \bar{v}_1 \cdot p + RT \cdot \ln c_1 + mgh = \text{const}; \quad (4.37)$$

$$\mu_2^{(\Phi)} = -\bar{s}_2 \cdot T + \bar{v}_2 \cdot p - RT \cdot c_1 + Mgh = \text{const}. \quad (4.38)$$

Дифференцируя уравнения (4.37) и (4.38) по высоте h , получим:

$$\bar{v}_1 \cdot \frac{dp}{dh} + \frac{RT}{c_1} \cdot \frac{dc_1}{dh} + mg = 0; \quad (4.39)$$

$$\bar{v}_2 \cdot \frac{dp}{dh} - RT \frac{dc_1}{dh} + Mg = 0. \quad (4.40)$$

В уравнении (4.40) членом $RT \frac{dc_1}{dh}$ можно пренебречь ввиду его малости в уравнении (4.39) он не мал, так как находится в знаменателе). При этом условии:

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{Mg}{\bar{v}_2}. \quad (4.41)$$

Подстановка уравнения (4.41) в уравнение (4.39) дает:

$$\frac{RT}{c_1} \cdot \frac{dc_1}{dh} + mg - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} \cdot Mg = 0. \quad (4.42)$$

При давлениях, свойственных седиментационным бассейнам, вода и растворенные в ней вещества мало сжимаемы, поэтому их парциальные объемы \bar{v}_1 и \bar{v}_2 можно считать независящими от давления. В этом случае интегрирование уравнения (4.42) дает:

$$c_1 = c_0 \cdot \exp \left[\frac{gh}{RT} \left(m - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} \cdot M \right) \right], \quad (4.43)$$

где c_0 — концентрация растворенного вещества при $h=0$.

Подставив в уравнение (4.43) числовое выражение газовой постоянной $R (= 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг/град}\cdot\text{моль})$, получим:

$$c_1 = c_0 \cdot \exp \left[\frac{gh}{8,314 \cdot 10^7 T} \left(m - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} \cdot M \right) \right]. \quad (4.44)$$

В разбавленных растворах $\bar{v}_1 \approx v_1$ и $\bar{v}_2 \approx v_2$, где v_1 и v_2 — удельные объемы растворенного вещества и растворителя соответственно.

Для более концентрированных растворов Е. А. Гуггенгейм (Guggenheim, 1957), Р. Б. Бирд и др. (Bird и др., 1956) разными методами получили следующую зависимость:

$$\left(\frac{x_{20}}{x_{2h}} \right)^{v_1} \cdot \left(\frac{x_{1h}}{x_{10}} \right)^{v_2} = \exp \left[(m \cdot v_2 - M \cdot v_1) \frac{gh}{RT} \right], \quad (4.45)$$

где x_{20} и x_{2h} — мольная доля растворителя при $h=0$ и h ; x_{10} и x_{1h} — мольная доля растворенного вещества при $h=0$ и h . Остальные обозначения те же, что и выше.

Формула (4.44) представляет собой не что иное, как известную барометрическую формулу с поправкой на закон Архимеда. Она дает возможность вычислить концентрацию растворенного вещества на всех уровнях раствора при условии, что распределение этого вещества в нем соответствует термодинамическому равновесию. Очевидно, что это усло-

вие соответствует наиболее благоприятному для проявления гравитационного поля состоянию системы.

В соответствии с уравнением (4.44) концентрация растворенного вещества постепенно — по экспоненциальному закону — возрастает по мере удаления от уровня сравнения ($h=0$), т. е. по мере увеличения давления. Графически изменение концентрации хлоридов натрия, магния и кальция в их однокомпонентных растворах показано на рис. 4.18. Кривые вычислены по уравнению (4.44) в предположении, что концентрации хлоридов натрия, магния и кальция при $h=0$ равны единице.

На рис. 4.18 легко проследить, что влияние поля силы тяжести Земли оказывается тем сильнее, чем выше молекулярный вес растворенного вещества.

Например, на глубине 5 км ниже уровня сравнения концентрация хлористого натрия возрастает под влиянием гравитационного потенциала примерно в два раза, а хлористого кальция — в четыре раза. При $m=M$ гравитационный член обращается в нуль.

Формула (4.44) экспериментально была проверена французским физиком Ж. Б. Перреном и оказалась пригодной для описания распределения по высоте частиц (типа Броуновских), взвешенных в жидкости и подверженных действию силы тяжести (Кикоин и Кикоин, 1963). Это означает, что она справедлива и в отношении частиц молекулярного размера, так как и в том, и в другом случае их хаотическое движение является результатом теплового движения.

Очень жесткое требование электронейтральности растворов, теоретически и экспериментально строго обоснованное, исключает направленный макроскопический перенос заряженных частиц в отсутствии электрических полей, в общем случае природным водам не свойственных. В этих

Рис. 4.18. Влияние поля силы тяжести Земли на распределение солей в их однородном одномокомпонентном водном растворе при постоянной температуре ($t=25^{\circ}\text{C}$):

c и c_0 — концентрация солей соответственно на глубине h и $h=0$;
 h — глубина ниже уровня сравнения, км

водах направленно перемещаются — по диффузионному механизму — только электрически нейтральные частицы (молекулы, ионные пары с нулевым зарядом) и только в направлении снижения их химических потенциалов. Поэтому представления, развиваемые некоторыми исследователями (Филатов, 1956; Самойлов и Соколов, 1957) о возможности дифференциального переноса ионных видов в подземных водах под влиянием поля силы тяжести Земли нельзя признать корректными.

Для условия термодинамического равновесия в поле силы тяжести слабого раствора нескольких веществ уравнение (4.35) может быть (для i -го компонента раствора) заменено уравнением:

$$\mu_i^{(\Phi)} = -\bar{S}_i T + \bar{v}_i p + RT \cdot \ln a_i + m_i g h, \quad (4.46)$$

где a_i — активность i -го компонента.

Введение в уравнение (4.35) активности вместо концентрации необходимо, чтобы учсть взаимное влияние растворенных солей. Преобразования уравнения (4.46), аналогичные вышеприведенным, в конечном счете дают формулу (4.44), но вместо концентраций c_1 и c_0 в ней будут фигурировать активности a_i и a_0 .

Вычислим величину разделения хлористого натрия в его однонормальном водном растворе под влиянием поля силы тяжести при увеличении глубины на 100 м. Температуру раствора примем равной 298° К (25° С), $v_1 = 0,3304$, $v_2 = 1,0021 \text{ см}^3/\text{г}$, $g = 981 \text{ см}/\text{сек}^*$.

Вычисления по формуле (4.44) приводят к зависимости:

$$c_i = 1,021 \cdot c_0. \quad (4.47)$$

Следовательно, при указанных исходных условиях концентрация хлористого натрия при увеличении глубины на 100 м возрастает на 0,021 моль/л, или (в другом выражении) на 1,22 г/л.

Вычисления по этой же формуле с использованием удельных мольных объемов v_1 и v_2 вместо парциальных мольных объемов \bar{v}_1 и \bar{v}_2 приводят к тому же самому результату, как и вычисления по формуле (4.45), если в последней пренебречь членом $(x_{2h}/x_{20})^{v_1}$, т. е. принять мольную долю воды приближенно равной единице.

Вычисленная величина разделения соответствует термодинамически равновесному состоянию системы в поле силы тяжести Земли. Время достижения системой этого состояния после помещения в гравитационное поле можно оценить, исходя из размерности коэффициента диффузии D и расстояния h , от которых это время только и может зависеть (Ландау, Ахиезер и Лифшиц, 1965). Очевидно, размерность времени τ имеет только одна комбинация этих величин, а именно: $\frac{h^2}{D}$. Ей и должен быть равен порядок величины времени τ :

$$\tau \sim \frac{h^2}{D}. \quad (4.48)$$

Если принять $h = 100 \text{ м}$, а $D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, то равновесное состояние бинарного раствора в изотермической системе, находящейся в поле силы тяжести Земли, будет достигнуто через время порядка $n \cdot 10^6$ лет. Это означает, что в реальных седиментационных бассейнах это состояние равновесия достигается в исключительных случаях, так как суммарные мощности их водонасыщенных формаций во много раз превышают 100 м, а в общем случае справедливо соотношение $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{h_1^2}{h_2^2}$.

Таким образом, явление бародиффузии, возникающее в седиментационных бассейнах под влиянием геогравитационного поля, вызывает перенос и разделение по молекулярному весу минерального вещества, растворенного в подземных водах. Более тяжелые молекулы будут относительно концентрироваться в более глубоких частях бассейнов. Концентрация водных молекул — наиболее легкого компонента подземных растворов — будет относительно возрастать в противоположном направлении, т. е. снизу вверх.

Бародиффузионное разделение минерального вещества (хлористого натрия и других солей) подземных вод при достижении равновесного состояния оценивается величиной порядка $n \cdot (10^{-1} - 10^0) \text{ г/л}$ и находится в зависимости от начальной концентрации. При малой начальной концентрации эффект этого разделения уловить нелегко, при значительной же концентрации он приобретает вполне реальное значение при условии, что для его проявления имелось достаточно времени.

Рассмотрим пример **. Известно, что в наиболее погруженной части Московской синеклизы соленость пластовых вод увеличивается непрерывно до самого фундамента. Наибольшие градиенты солености вод

*Данные о парциальных мольных объемах хлористого натрия и воды заимствованы из работы Л. Х. Адамса (Adams, 1931).

** Фактические данные заимствованы из первого тома «Гидрогеологии СССР», 1967.

наблюдаются в отложениях верхнего и среднего девона, залегающих непосредственно выше морсовского горизонта эйфельского яруса среднего девона. Ниже этого горизонта градиенты солености вод имеют значительно меньшие величины.

Морсовский горизонт представлен переслаивающимися ангидритами, глинами, мергелями, доломитами и известняками и содержит в нижней части слои гипса и ангидрита, а в основании и каменную соль. Нижележащие отложения нижнего палеозоя и протерозоя и изверженно-метаморфический комплекс архейских образований фундамента галогенных пород не содержат. Значительное развитие в пределах нижнепалеозойско-протерозойского этажа фильтрационно-непроницаемых глинистых отложений исключает нисходящую фильтрацию рассолов морсовского горизонта, которая если бы даже и происходила, не могла обусловить увеличение солености с глубиной.

Остается единственным возможный путь объяснения отмеченной закономерности — бародиффузационная миграция солей в период времени, длительность которого превышает 360 млн. лет.

Для вычисления теоретического распределения солености пластовых вод ниже морсовского горизонта (в предположении, что оно обусловлено геогравитационным полем) используем данные по скв. у ст. Поваровка Московской обл. Эта скважина вскрыла рассолы хлоридно-натриевого состава на следующих интервалах глубины (м).

$$1245-1250 \quad M_{243} \frac{Cl_{99}}{(Na + K)_{s3} Ca_{11}};$$

$$1435-1437 \quad M_{248} \frac{Cl_{99}}{(Na + K)_{s7}};$$

$$1748-1763 \quad M_{264} \frac{Cl_{100}}{(Na + K)_{s3} Ca_{11}};$$

$$(1779) \quad M_{269} \frac{Cl_{100}}{(Na + K)_{s3} Ca_{11}}.$$

Примем, что минеральное вещество рассолов диффузационно мигрирует из морсовского горизонта, в котором его концентрация составляет 243 г/л. Далее для упрощения вычислений примем, что диффузационно мигрирует только хлористый натрий, концентрация которого в указанных интервалах соответственно составит 205, 219, 225 и 228 г/л.

Парциальные молярные объемы хлористого натрия и воды при концентрации $NaCl=205$ г/л соответственно составляют (Adams, 1931): $v_{NaCl}=0,4229$, $v_{H_2O}=0,9441$ ($t=25^\circ C$).

Расчетная зависимость имеет вид:

$$c = 205 \cdot \exp \left[\frac{981}{8,314 \cdot 10^7 \cdot 298} \cdot \left(58,46 - \frac{0,4229}{0,9441} \cdot 18,01 \right) \right] = \\ = 205 \cdot \exp (1,992 \cdot 10^{-6}) \cdot h.$$

Эта формула позволяет определить, что теоретическая концентрация хлористого натрия (в г/л) равна:

в интервале 1435—1437	218
в интервале 1748—1763	226
на глубине 1779	228

Совпадение теоретически вычисленных и эмпирических концентраций хлористого натрия очень хорошее. Это дает основание предполагать, что увеличение солености пластовых вод в нижней части чехла Московской синеклизы есть результат бародиффузационной нисходящей миграции минерального вещества галогенных образований морсовского горизонта среднего девона.

Рассмотренный пример показывает, что в благоприятных условиях, особенности которых указать нетрудно, геогравитационное поле может обусловить количественно не очень значительное, но все же достаточно отчетливо выраженное увеличение солености пластовых вод с глубиной.

Соотношение термодиффузионного, бародиффузионного и концентрационно-диффузионного массопереноса

В каждом седиментационном бассейне вещество подземных вод находится в условиях непрерывного воздействия планетарных полей: геотермального и геогравитационного. Эти поля вызывают термодиффузионный и бародиффузионный перенос вещества в противоположных направлениях: компоненты вод с наибольшим молекулярным весом под влиянием градиента геотермального поля стремятся диффундировать в направлении снижения температуры, т. е. снизу вверх; эти же компоненты под влиянием геогравитационного поля стремятся диффундировать в сторону наибольших давлений, т. е. сверху вниз. Фактическое направление диффузии компонентов воды определяется соотношением градиентов температуры и давления, которое в реальных бассейнах варьирует в относительно узких пределах. Это варьирование происходит в основном за счет варьирования геотермических градиентов.

В большинстве седиментационных бассейнов мира имеются региональные сгущения легко растворимого минерального вещества в виде твердых или жидких фаз, обуславливающие появление в водной фазе осадочных формаций градиентов концентрации. Последние вызывают явления концентрационно-диффузионного массопереноса в направлениях снижения концентрации.

Таким образом, в большинстве реальных седиментационных бассейнов одновременно протекает термодиффузионный, бародиффузионный и концентрационно-диффузионный перенос вещества подземных вод. Еще раз отметим, что явления конвективного массопереноса в данном случае, как и выше, не учитываются и не рассматриваются.

Обобщенное описание этих трех видов массопереноса в бинарном растворе можно сделать посредством уравнения (Хаазе, 1967):

$$\vec{J}_i = - \frac{M_1 M_2 \cdot \rho}{(M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2)^2} \cdot \left(D \cdot \text{grad } x_i \mp D^p \frac{\text{grad } p}{p} \pm D^T \frac{\text{grad } T}{T} \right), \quad (4.49)$$

причем верхний знак в скобках относится к компоненту $i=1$, а нижний — к компоненту $i=2$.

В этом соотношении \vec{J}_i — диффузионный поток компонента i ; M_i — молярная масса (молекулярный вес) компонента i ; x_i — его молярная доля; ρ — плотность раствора; D — коэффициент молекулярной (концентрационной) диффузии, D^p — коэффициент бародиффузии, p — давление (потенциальная энергия объема воды), D^T — коэффициент термодиффузии, T — абсолютная температура.

Первый член в скобках представляет собой обычное уравнение для концентрационной диффузии массы при постоянных температуре и давлении ($\text{grad } p=0, \text{grad } T=0$). Второй член указывает, что в системе, где имеется градиент давления, будет происходить разделение молекул различной массы, т. е. эффект бародиффузии. Третий член означает, что градиенты температуры вызывают различие в диффузии двух компонентов раствора, обусловливая тем самым термодиффузионный перенос. Знаки у второго и третьего членов указывают, что бародиффузионный и термодиффузионный потоки противоположны. Знак у первого члена может быть и положительным и отрицательным в зависимости от положения сгущения растворимого минерального вещества в разрезе бассейна. Соответственно поток концентрационной диффузии может быть направлен в сторону и бародиффузионного и термодиффузионного

потоков. Вклад каждого члена в величину результирующего диффузионного потока определяется, как это видно из соотношения (4.49), величиной соответствующих коэффициентов диффузии и градиентов движущих сил.

Коэффициенты концентрационной и термальной диффузии в водной фазе пористых сред имеют порядок величины $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $n \cdot (10^{-8} - 10^{-10}) \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{град}$ соответственно. Коэффициенты бародиффузии экспериментально не определялись. В жидкостях они связаны с коэффициентами концентрационной диффузии, как теоретически показал Хаазе (1967), соотношением:

$$\frac{D^p}{D} = \frac{M_1 M_2 \cdot \rho \cdot x_1}{M_1 x_1 + M_2 x_2} \left(\frac{\bar{v}_2}{M_2} - \frac{\bar{v}_1}{M_1} \right) \cdot \frac{1}{(\partial \mu_2 / \partial x_2)_T, p}, \quad (4.50)$$

где индексы T и p обозначают, что возникновение градиента химического потенциала происходит при постоянных температуре и давлении.

Решим уравнение (4.50) для однородного раствора хлористого натрия при значениях $p=1 \text{ атм}$ и $T=298^\circ \text{ К}$. Для такого раствора: $M_1=58,45$, $M_2=18,016$, $x_1=0,01775$; $x_2=0,98225$; $\bar{v}_1=0,3304 \text{ см}^3/\text{г}$, $\bar{v}_2=1,0021 \text{ см}^3/\text{г}$; $d\mu_2=RT \cdot d \ln x_2$; $R=82,057 \text{ см}^3 \text{ атм}/\text{моль}$.

Подстановка этих чисел в уравнение (4.50) дает: $\frac{D^p}{D}=0,002$.

Так как $D=n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, то $D^p \approx n \cdot (10^{-8}-10^{-9}) \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{атм}$. Подстановка в уравнение (4.49) максимальных значений D , D^p и D^T дает:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_i = & - \frac{M_1 M_2 \cdot \rho}{(M_1 x_1 + M_2 x_2)^2} \left(n \cdot 10^{-6} \cdot \text{grad } x_i \mp n \cdot 10^{-8} \frac{\text{grad } p}{\rho} \pm \right. \\ & \left. \pm n \cdot 10^{-8} \frac{\text{grad } T}{T} \right). \end{aligned} \quad (4.51)$$

Если соотношение (4.50) справедливо, то из (4.51) следует, что кинетические коэффициенты у второго и третьего членов уравнения отличаются между собой незначительно, но они на два порядка ниже коэффициента молекулярной диффузии. Таким образом, потоки вещества, возникающие в результате термодиффузии и бародиффузии, при равных градиентах движущих сил очень малы по сравнению с потоками вещества вследствие концентрационной диффузии.

Оценим порядок величины градиентов концентрации, давления и температуры, свойственных седиментационным бассейнам. За «единицу» расстояния примем стометровую толщину пород. Обозначим ось расстояний через z , тогда уравнение (4.51) для одномерного потока примет вид:

$$\begin{aligned} J_i^z = & - \frac{M_1 \cdot M_2 \cdot \rho}{(M_1 x_1 + M_2 x_2)^2} \cdot \left(n \cdot 10^{-6} \frac{dx_i}{dz} \mp n \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dz} \pm \right. \\ & \left. \pm n \cdot 10^{-8} \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dz} \right), \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} J_i^z = & - \frac{M_1 \cdot M_2 \cdot \rho}{(M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2)^2} \cdot \left(n \cdot 10^{-6} \frac{dx_i}{dz} \mp n \cdot 10^{-8} \cdot \frac{d \ln p}{dz} \pm \right. \\ & \left. \pm n \cdot 10^{-8} \frac{d \ln T}{dz} \right). \end{aligned} \quad (4.52)$$

В бинарном растворе мольная доля хлористого натрия в нормальных условиях может изменяться от 0 до 0,26. Соответственно градиент концентрации может варьировать от 0 до 0,26 на 100 м.

Давление гидростатическое увеличивается при изменении глубины на 100 м на величину порядка 10 атм. Градиент логарифма давления, вызывающий бародиффузионный поток, в этом случае составит 2,3, а при литостатическом давлении $\sim 3,2$.

Геотермический градиент на глубинах до 1000 м варьирует в пределах от $\sim 1^\circ\text{C}$ до $8^\circ\text{C}/100 \text{ м}$. Градиент логарифма температуры, обуславливающий термодиффузионный поток, варьирует соответственно от $\sim 2,1$ до 0,0, составляя в среднем $\sim 1,0$ на 100 м.

Сопоставление величины членов уравнения (4.52) при максимальных градиентах показывает, что поток концентрационной диффузии по абсолютной величине более чем в десять раз превышает как бародиффузионный, так и термодиффузионный потоки. Бародиффузионный поток превышает термодиффузионный на величину, зависящую от величины геотермического градиента. В некоторых случаях эти потоки могут быть очень близкими по своей величине, взаимно балансируя друг друга.

Числа, характеризующие максимальное разделение вещества бинарных растворов в закрытых системах под влиянием термодиффузии и бародиффузии, позволяют проверить вывод о соотношении термодиффузионного и бародиффузионного потоков.

В этом случае в «среднем» по геотермобарическим условиям бассейне с первоначально однородным распределением солености подземных вод максимально возможное термодиффузионное разделение хлористого натрия в толще водонасыщенных пород мощностью 100 м при $\text{grad } p=0$ составляет 0,113 г/л. В аналогичных условиях бародиффузионное разделение хлористого натрия при $\text{grad } T=0$ составляет 1,22 г/л. Следовательно, геогравитационное поле в таких бассейнах оказывает гораздо более сильное воздействие на вещество подземных вод, чем геотемпературное. Вывод этот находится в соответствии со сделанным выше на основе количественного анализа уравнения (4.52) и, в частности, показывает, что соотношение (4.50) позволяет определить достоверный порядок величины коэффициента бародиффузии D^p .

Таким образом, в средних по геотермобарическим условиям седиментационных бассейнах бародиффузия имеет, как правило, большее значение в массопереносе, чем термодиффузия. Однако в бассейнах с очень высокими значениями геотермического градиента термодиффузионный перенос может стать почти равным бародиффузионному. Концентрационная диффузия в системах, далеких от состояния равновесия, играет в покоящихся подземных водах основную роль в переносе минерального вещества. Если концентрационно-диффузионный массоперенос направлен снизу вверх, то геогравитационное поле снижает его интенсивность; при направленности же его сверху вниз, наоборот, его интенсивность усиливается. Действие термодиффузии обратное.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев Г. Д. и др. Геохронологическая шкала. «Доклады советских геологов на XXII сессии Международн. геол. конгр.». «Абсолютный возраст геологических формаций». 1964.

Батунер Л. М. и Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Госхимиздат, 1955.

Бенсон С. Основы химической кинетики. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1964. Геология и минеральные ресурсы Японии. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1961.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Перев. с англ. Гостехтеоретиздат, 1950.

Де Гроот С. и Мазур П. Неравновесная термодинамика. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1964.

Журавлева В. П. Исследования нестационарной термодиффузии в молекулярных растворах. «Инж.-физич. журн.», т. VI, № 9, 1963.

Джонс К., Ферри В. Разделение изотопов методом термодиффузии. Изд-во иностр. лит., 1947.

Зверев В. П. Гидрохимические исследования системы гипсы — подземные воды. Изд-во «Наука», 1967.

Здановский А. Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. «Тр. ВНИИГалургии», вып. 32, 1956.

Иванов А. А. Основы геологии и методика поисков, разведки и оценки месторождений минеральных солей. Госгеология, 1953.

Карслуэ Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Перев. с англ. Изд-во «Наука», 1964.

Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. Физматгиз, 1963.

Киссин И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. Изд-во «Наука», 1964.

Копнин В. И. Об объемных соотношениях жидких и твердых фаз при образовании соляных отложений. «Геология и геофизика», № 5, 1964.

Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лишин Е. М. Курс общей физики. Изд-во «Наука», 1965.

Ландау Л. Д., Лишин Е. М. Статистическая физика. Изд-во «Наука», 1964.

Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.

Лыков А. В. Теория теплопроводности. Гостехиздат, 1962.

Лыкова А. В. К исследованию термодиффузии в молекулярных растворах. «Инж.-физич. журнала», т. 3, № 3, 1960.

Самойлов О. А., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул и ионов в растворах. «Изв. АН СССР», серия геологич., № 9, 1957.

Смирнов С. И. О возрасте крупных линз пресных вод Туркмении. «Докл. АН СССР», т. 162, № 3, 1965.

Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Империала, Южная Калифорния? «Бюлл. Моск. об-ва исп. природы», отдел геологич., 1967, т. XLII, № 3.

Фатхи Эль-Кики М. Подземные воды нефтяного месторождения Белаим на восточном береге Суэцкого залива. «Изв. вузов», Геология и разведка, № 10, 1964.

Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Изд. АН СССР, 1956.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Перев. с немецк. Изд-во «Мир», 1967.

Энгельгардт В. Поровое пространство осадочных пород. Перев. с немецк. Изд-во «Недра», 1964.

Adams L. H. Equilibrium in binary systems under pressure. I. An experimental and thermodynamic investigation of the system NaCl — H₂O at 25°. Amer. Chem. Soc. J., v. 53, N. 10, 1931.

Berkau E. E., Fisher G. T. Soret cell diffusion in two anion—two cation salt solutions. Internat. J. Heat Mass Transfer, v. 7, N. 2, 1964.

Bett K. E., Cappi J. B. Effect of pressure of the viscosity of water. Nature, v. 207, No. 4997, 1965.

Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Notes of transport phenomena. New York, 1958.

Brewer P. G., Riley J. P., Culkin F. The chemical composition of the hot salty water from the bottom of the Red Sea. Deep—Sea Research, v. 12, N 4, 1965.

Bridgeman P. W. Collected Experimental Papers. 1964.

Cooper H. H. Sea water in coastal aquifers. U. S. Geol. Survey Water—Supply paper 1613—C, Wash., 1964.

Стапк J. The mathematics of diffusion. London, 1956.

Cuddeback R. B., Drickamer H. G. The effect of pressure on diffusion in aqueous and alcoholic salt solutions. J. Chem. Physics, v. 21, N 4, 1953.

Cuddeback R. B., Koeller R. C., Drickamer H. G. The effect of pressure on diffusion in water and in sulfate solutions. J. Chem. Physics, v. 21, No. 4, 1953.

Geology of Japan. Ed. Takai F., Matsumoto T., Toriyama R. Los Angelos, 1963.

Geology of Southern California. Ed. by Jahns R. H. San Francisco, 1954.

Guggenheim E. A. Thermodynamics. Amsterdam, 1957.

Hawaii. Water resources development Molokai. Hawaii, Division and land development, Bull. B. 16, 1966.

Hiraoaka H. Studies on diffusions and solubilities of liquids under pressure. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect. v. 62, No. 7, 1959.

Holland H. D. On time variations in the chemical composition of ocean water. В кн.: «The Eleventh Pacific Science Congress», v. 2, Tokyo, 1966.

Hogpe R. A., Johnson D. S. The viscosity of compressed seawater. J. Geophys. Res., v. 71, N. 22, 1966.

- Longsworth L. G. The concentration and temperature dependence of the Soret coefficient of some aqueous electrolytes. B. kh.: «The Structure of electrolytic solutions». New York, 1959.
- Lubke E. R. Relation of discharge rate to drawdown in wells in Oahu, Hawaii. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 424—D, Wash., 1961.
- Malone A. B. Discussion (R. W. Girdler — The relationship of the Red Sea to the East African rift system). The Quarterly J. Geol. Soc. London, v. CXIV, part I, 1958.
- Miller A. R., Densmore C. D., Degens E. T., Hathaway J. C., Manheim F. T., McFarlin P. F., Pocklington R., Jokela A. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. Geoch. et Cosmoch. Acta, v. 30, 1966.
- Mink J. F. Ground Water temperatures on a tropical island environment. J. Geoph. Res. v. 69, N. 24, 1964.
- Nagarajan M. K., Bockris J. O'M. Diffusion in molten salts at constant volume. J. Phys. Chem., v. 70, N 6, 1966.
- Nichols R. L. Geologic features demonstrating aridity of McMurdo Sound Area, Antarctica. B kh.: «Problems in Palaeoclimatology», 1964.
- Pierce W. G., Rich E. I. Summary of rock salt deposits in the United States. U. S. Geol. Surv. Bull. 1148, Wash., 1962.
- Sestini J. Cenozoic stratigraphy and depositional history Red Sea coast, Sudan. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., v. 49, N. 9, 1965.
- Shirtcliffe T. G. L. Lake Bonney: Antarctica: Cause of the elevated temperatures. J. Geophys. Res., v. 69, N 24, 1965.
- Stearns H. T. Geology of the State of Hawaii. Palo Alto, California, 1966.
- Stearns H. T., Valsvik K. N. Geology and ground-water resources of the island of Oahu, Hawaii, Hawaii, Division of Hydrography, Bull. 1, 1935.
- Stearns H., Chamberlain T. Deep cores of OAHU, Hawaii and their bearing on the geologic history of the Central Pacific basin. B kh.: «The Eleven the Pacific Science Congress», Proceedings, v. 2, Tokyo, 1966.
- Stewart F. H. Data of Geochemistry. Ch. Y. Marine Evaporites. 6 Ed., Geol. Surv. Prof. Paper 440—Y, Wash., 1963.
- Strov K. A lake with the trapped sea—water? Nature, v. 180, N 4593, 1957.
- Tyrrell H. J. V. Diffusion and heat flow in liquids. London, 1961.
- Wilson A. T. Evidence from chemical diffusion of a climatic change in the McMurdo dry valleys 1200 years ago. Nature, v. 201, N 4915, 1964.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ И КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

Глава V

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ

Введение

Конвективная диффузия, т. е. диффузия в движущемся потоке жидкости, свободной или заполняющей пустоты пористых сред, происходит всюду, где имеются градиенты концентрации химических компонентов жидкости, с одной стороны, и макроскопические потоки жидкости, с другой стороны. Оба эти условия, необходимые и достаточные для проявления конвективной диффузии, одновременно выполняются во всех или почти во всех седиментационных бассейнах, всегда охваченных полностью или частично фильтрационным движением подземных вод при наличии неоднородных гидрогеохимических полей. По этой причине конвективная диффузия должна играть большую роль в переносе минерального вещества в подземных водах, а следовательно, и в формировании гидрогеохимической структуры бассейнов. Изучение этой роли конвективной диффузии составляет одну из важнейших задач современной региональной и экспериментальной гидрогеохимии.

Систематическое теоретическое и экспериментальное изучение процессов конвективной диффузии в жидкой фазе пористых сред началось в пятидесятых годах нашего столетия и с тех пор быстро прогрессирует. Теория этих процессов создается в настоящее время. Значительно больше сделано в разработке общей теории конвективного массопереноса, которая излагается в ряде обобщающих работ в связи с теоретическими и техническими проблемами (Франк-Каменецкий, 1947; Левич, 1952, 1959; Аксельрод, 1959; Лыков и Михайлов, 1963; Спoldинг, 1965; Померанцев, 1965).

Обзор исследований по конвективной диффузии в пористых средах был сделан В. М. Шестаковым (1961).

За последние годы выполнен ряд экспериментальных исследований, в результате которых появились количественные оценки параметров конвективной диффузии, а также ряд теоретических работ, уточняющих и углубляющих решения вопросов конвективной диффузии.

Число работ, в которых рассматривается конвективный массоперенос применительно к гидрогеологическим проблемам, не велико. В нашей стране первыми работами в этом направлении были исследования А. И. Патрашева с сотрудниками (1941, 1946, 1947) по диффузии солей при одномерной фильтрации в связи с гидротехническими проблемами. В последующем математическое изучение вопросов фильтрационной диффузии проводят Н. Н. Веригин (1958), В. Н. Николаевский (1959, 1960) и другие исследователи. В работах В. М. Шестакова (1961, 1963), Ф. М. Бочевера и А. Е. Орадовской (1966) рассматриваются вопросы конвективной диффузии в связи с подземным захоронением сточных промышленных вод. А. Т. Морозов (1952) исследует роль конвективной диффузии в процессах вертикальной фильтрации растворов. С. П. Албул (1963) пытается выяснить роль фильтрационной диффузии в формировании гидрогеохимических ореолов рассеяния рудных элементов. Процессы конвективной диффузии в региональных гидрогеохимических рассмотрениях учитываются и количественно оцениваются

нами (1963, 1967). Конвективный массоперенос в пористых средах в связи с вторжением морских вод в горизонты пресных подземных вод изучают многие исследователи за рубежом. Обзор зарубежных работ по этой проблеме и по вопросам динамики подземных вод разной минерализации недавно выполнил В. М. Гольдберг (1966).

Сущность явления

Теория

Возьмем трубку, заполненную ниже плоскости $z=0$ песком (рис. 5.1). Пусть до момента времени $\tau=0$ поры песка заполнены водой с концентрацией растворенного вещества $c_0=0$. Выше плоскости $z=0$ находится водный раствор с концентрацией растворенного вещества c_s , отделенный от чистой воды непроницаемой диафрагмой. В момент времени $\tau=0$ диафрагма убирается, начинается процесс фильтрации чистой воды и раствора сверху вниз с одной и той же постоянной скоростью v . Скорость эта представляет собой среднюю скорость фильтрации микроскопически большого, макроскопически малого объема жидкости и характеризует среднюю локальную скорость конвективного перемещения жидкости. Будем изучать строение фронта фильтрующегося раствора в моменты времени $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$, в которые средняя точка фронта находится в позициях $z_1, z_2, z_3 \dots$.

Теоретически было предсказано, а затем экспериментально неоднократно подтверждено, что первоначально плоская ровная граница чистой воды и раствора в ходе фильтрации становится нечеткой, размазанной, объемной. Распределение концентрации растворенного вещества в пределах такого объемного фронта схематически показано на рис. 5.1 кривыми 1, 2, 3.

Сравнивая эти кривые, обнаруживаем что «размазывание» фронта увеличивается по мере увеличения длины пути фильтрации.

Этот эффект количественно охарактеризован на рис. 5.2, на котором графически показаны результаты опытов Д.У. Розенберга (Rosenberg, 1956) по конвективной диффузии растворов хлористого натрия и других жидкостей в колонке, заполненной оттавским песком с пористостью 35—40%. В качестве «длины фронта замещения» принималось расстояние между точками фронта, в которых концентрация раствора была равна $0,10 \cdot c_s$ и $0,90 \cdot c_s$. Эти точки были выбраны потому, что, как показали эксперименты, распределение концентрации в каждой точке колонки ($z_1, z_2, z_3 \dots$), перемещающейся со средней скоростью фильтрации v , следует нормальному закону теории вероятностей.

Увеличение длины фронта замещения в ходе поступательной фильтрации нельзя объяснить только процессами молекулярной диффузии, которые неизбежно должны развиваться на границе раствора и чистой воды. Эффект последних должен быть во много раз меньше, чем наблюдаемый в опытах. Таким образом, оказалось необходимым исследовать механизм возникновения и количественно охарактеризовать явление «размазывания» фронта фильтрующегося раствора. Явление это называют конвективной диффузией, гидродинамической или гидравлической дисперсией, фильтрационной диффузией. Очевидно, что явление это может быть обнаружено только при наличии градиента концентрации химических или изотопных компонентов состава между вытесняемой и вытесняющей жидкостями. Направление движения жидкостей значения не имеет: они могут перемещаться и вниз (как это имело место в рассмотренном примере), и вверх, и по горизонтали, и под любым углом к горизонтальной плоскости.

Чтобы приблизиться к пониманию механизма гидродинамической дисперсии, рассмотрим установившееся ламинарное движение жидкости

в цилиндрическом капилляре, радиус которого R мал по сравнению с его длиной L (Левич, 1959; Шейдеггер, 1960; Коллинз, 1964).

Из гидродинамики известно, что течение жидкости по капилляру происходит по закону, характеризуемому уравнением:

$$v = v_0 \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), \quad (5.1)$$

где v — скорость течения на расстоянии r от оси капилляра; $v_0 = \frac{R^2 \Delta p}{4 \cdot \eta \cdot L}$ — максимальная скорость в центре капилляра ($r=0$), Δp — перепад давления по длине L , η — коэффициент вязкости жидкости.

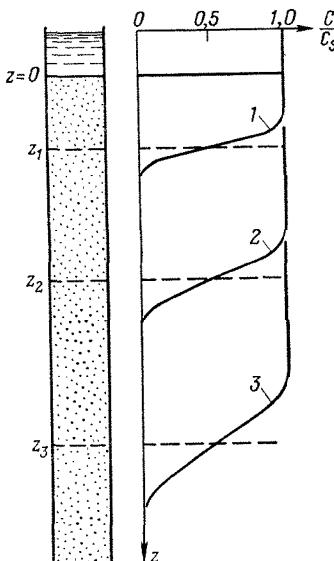


Рис. 5.1. Схема одномерной конвективной диффузии в жидкой фазе песчаной колошки:
справа — распределение концентрации растворенного вещества на границе вытесняемой и вытесняющей жидкостей в точках z_1 , z_2 , z_3 колонки

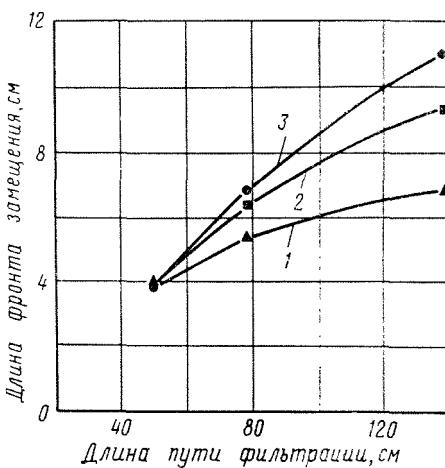


Рис. 5.2. Зависимость длины фронта замещения от скорости и длины пути фильтрации (по Von Rosenberg, 1956)
Скорость фильтрации: 1 — $0,25 \text{ см}^3/100 \text{ сек}$;
2 — $2,0 \text{ см}^3/100 \text{ сек}$;
3 — $15,0 \text{ см}^3/100 \text{ сек}$

Из уравнения (5.1) следует, что у стенок капилляра жидкость неподвижна, а в направлении к оси капилляра скорость ее движения возрастает до v_0 по параболическому закону. Если в некоторый момент времени t_0 поместить в каком-либо поперечном сечении жидкости меченные частицы, то вследствие варьирования скорости жидкости в этом сечении контуры объема, заполненного частицами, в следующий момент времени t_1 деформируются и размываются, а частицы расположатся на поверхности параболоида вращения (рис. 5.3, а). Если объем «меченой» жидкости неограничен, то расположение меченых частиц будет соответствовать показанному на рис. 5.3, б. Распределение концентрации меченых частиц по длине капилляра показано в правой части рис. 5.3, а и 5.3, б. Анализ этих рисунков показывает, что в результате только одной конвекции меченные частицы подвергаются дисперсии в некотором объеме движущейся жидкости, имея в нем концентрацию, варьирующую от нуля до некоторого максимума.

На этот чисто механический процесс рассеяния частиц реально всегда накладывается процесс их рассеяния под влиянием уже рассмотренной молекулярной диффузии. Суммарный эффект этих процессов при течении жидкостей в трубах был математически и эксперимен-

тально исследован Г. И. Тейлором (Taylor, 1953, 1954), который, в частности, выяснил, что чисто конвективная дисперсия будет преобладать над молекулярно-диффузационной, если:

$$\frac{2 \cdot l}{v} \ll \frac{R^2 \cdot \rho}{D} \cdot (3,8 \cdot 10^{-2}), \quad (5.2)$$

где l — длина трубки, заполненной «меченой» жидкостью в момент времени $\tau=0$, v — средняя по сечению скорость течения жидкости, R — радиус трубки, ρ — плотность жидкости, D — коэффициент молекулярной диффузии.

При обратном соотношении членов неравенства (5.2) диффузия будет преобладать над конвекцией.

Таким образом, рассеяние (дисперсия) вещества в движущихся жидкостях, именуемое конвективной диффузией, происходит в ре-

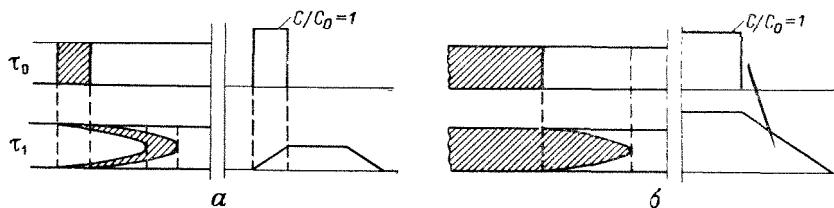


Рис. 5.3. Распределение средней концентрации меченых частиц при отсутствии молекулярной диффузии в моменты времени t_0 и t_1 (по В. Г. Левичу, 1959, с изменениями):
заштрихована «меченая» жидкость

зультате варьирования поля скоростей в поперечном сечении потока жидкости, с одной стороны, и беспорядочного теплового блуждания частиц жидкости, с другой стороны.

Эти два микроскопических механизма рассеяния действуют и в водонасыщенных пористых средах, которые в первом приближении можно рассматривать как сложную сеть капиллярных трубочек. Эта упрощающая аналогия находится в основе микроскопической теории гидродинамической дисперсии в водонасыщенных пористых средах, разрабатываемой рядом исследователей. При этом возможны два принципиально различных подхода к решению проблемы. Во-первых, пористая среда рассматривается как тело, состоящее из упорядоченно расположенных капилляров, в каждом из которых дисперсия происходит по механизму, установленному Тейлором. В таком случае длина фронта замещения прямо пропорциональна квадратному корню из скорости фильтрации (Von Rosenberg, 1956). Во-вторых, пористая среда рассматривается как случайная сеть капилляров, движение жидкости в которой и сопутствующие этому движению эффекты, включая конвективную диффузию, имеют статистический характер. На этой модели пористой среды основаны исследования П. Г. Саффмана (Saffman, 1960), А. Е. Шейдегера (Scheidegger, 1961) и других исследователей. В этом случае длина фронта замещения либо прямо пропорциональна квадратному корню из скорости фильтрации, либо от последней не зависит.

Предсказываемое на основе этих теоретических подходов рассеяние меченых частиц или других индикаторов при фильтрации через однородные пористые среды более или менее соответствует экспериментально наблюдаемому в лабораторных установках. Однако рассеяние индикаторов в полевых условиях существенно превышает теоретически предсказанное. Это можно объяснить тем, что в реальных пористых средах линии токов подвержены дивергенции вследствие того, что проницаемость анизотропных сред является тензором, а не скаляром. Это обстоя-

тельство вызывает разницу между направлением течения и направлением наибольшего гидравлического градиента (Skibitzke и др., 1961, 1963). На возможную зависимость гидродинамической диффузии от макроскопической фильтрационной неоднородности водоносных пластов (в связи с их слоистостью, литологической неоднородностью по простианию и падению) указал Шестаков (1963). Однако эту зависимость количественно оценить трудно. В региональном плане на величину дисперсии, вероятно, могут оказать влияние кинематические волны (Зубер, 1965).

Таким образом, гидродинамическая или фильтрационная диффузия является следствием микроскопических (молекулярных) и макроскопических факторов. К первым относятся: неоднородность поля скоростей в поперечном сечении каждой поры, варьирование скоростей при движении жидкости из одной поры в другую, блуждание линий токов, беспорядочное тепловое движение частиц жидкости; ко вторым относится геологическая неоднородность пористых сред и, возможно, регионально выраженные кинематические волны. Микроскопические факторы проявляются при движении жидкостей во всех пористых средах и поэтому являются основными. Макроскопические факторы имеют специфический для каждой природной обстановки характер и являются, таким образом, дополнительными, наложенными.

В региональных гидрохимических исследованиях невозможно учесть по отдельности влияние всех факторов, обуславливающих фильтрационную диффузию. Поэтому основное значение в таких исследованиях приобретает феноменологическое описание явления дисперсии, не зависящее от его природы. В этом случае задача теории сводится к получению решений основного уравнения конвективной диффузии для различных геометрических моделей. Числовые решения становятся возможными при наличии числовых значений параметров, входящих в найденные для таких моделей функции.

Полный поток вещества в процессах конвективной диффузии выражается вектором:

$$\vec{J} = c\vec{v} - D \cdot \text{grad } c, \quad (5.3)$$

где $c\vec{v}$ — конвективный поток, а $-D \cdot \text{grad } c$ — диффузионный поток.

Уравнение (5.3) справедливо для изотермических условий и не учитывает действия внешних силовых полей (гравитационного и др.). Кроме того, предполагается, что коэффициент диффузии от концентрации не зависит.

Составляя баланс частиц, входящих и выходящих из элементарного объема тела, можно получить основное уравнение конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \text{div} \cdot \text{grad } c - \vec{v} \cdot \text{grad } c. \quad (\text{см. 1.15})$$

Это уравнение можно переписать в координатной форме:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - \left(v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (5.4)$$

Решение уравнения (5.4) в принципе возможно, если указаны граничные и начальные условия, которым должна удовлетворять функция $c(x, y, z, \tau)$, описывающая изменение концентрации вещества в пространстве и времени под влиянием конвективной его диффузии. Фактически его решение представляет большие трудности.

Уравнение (5.4) существенно упрощается, если концентрация c от времени τ не зависит ($\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$):

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (5.5)$$

Если в данное уравнение ввести безразмерные компоненты скорости

$$V_x = \frac{v_x}{U_0}, \quad V_y = \frac{v_y}{U_0} \text{ и } V_z = \frac{v_z}{U_0};$$

безразмерные координаты

$$X = \frac{x}{L}, \quad y = \frac{y}{L} \text{ и } Z = \frac{z}{L}$$

и безразмерную концентрацию $C = \frac{c}{c_0}$, где c_0 — постоянная концентрация в толще раствора, то оно приобретает вид (Левич, 1959):

$$V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} + V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D}{U_0 L} \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right), \quad (5.6)$$

где L — характерный размер, на котором происходит основное изменение концентрации, U_0 — характерная скорость движения потока.

Безразмерное отношение

$$\frac{U_0 \cdot L}{D} = \text{Pe} \quad (5.7)$$

носит название числа Пекле.

Путем ввода этого числа в уравнение (5.6) получаем:

$$V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} + V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1}{\text{Pe}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right). \quad (5.8)$$

Уравнение (5.8) позволяет оценить относительную роль конвективного и диффузационного переноса вещества в процессе конвективной его диффузии. Замечая, что все безразмерные члены уравнения имеют порядок единицы, нетрудно установить, что соотношение между конвективным и диффузионным переносом вещества характеризуется единственным числовым параметром — безразмерным числом Пекле (Левич, 1959).

Если число Pe мало, то распределение концентрации определяется в основном процессами молекулярной диффузии. Если число Pe велико, то распределение концентрации определяется в основном конвективным переносом, а молекулярно-диффузионный перенос имеет пренебрежимо малое значение.

Из соотношения (5.7) следует, что при данной величине коэффициента диффузии D первый случай наблюдается или при достаточно низкой скорости движения жидкостей U_0 или в областях малого масштаба L .

За величину L можно принимать любой характерный размер. Но при этом для всех систем этот критерий должен вычисляться по одному и тому же правилу. Например, при изучении фильтрационной диффузии в качестве L можно принять мощность фильтрационно-диффузионной зоны, проницаемость пористой среды, средний диаметр частиц пористой среды.

Следует выяснить смысл выражения «малое и большое» значения числа Пекле применительно к конвективной диффузии в пористых средах.

На основании теории подобия можно записать соотношение:

$$\text{Pe} = \text{Re} \cdot \text{Pr}, \quad (5.9)$$

где Re — число Рейнольса, Pr — число Прандтля.

Число Прандтля:

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{D},$$

где ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент молекулярной диффузии.

Число Pr не зависит от скорости движения жидкости и характерных размеров и определяется значениями вязкости диффузионной среды и коэффициента диффузии. В газах оно близко к единице, а в воде и водных растворах имеет порядок величины 10^3 . Для примера укажем, что при $t=20^\circ\text{C}$ и $p=1 \text{ atm}$ число Pr для чистой воды равно 495 *, а для морской воды 815.

Число Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{\nu \cdot L}{\nu},$$

где ν — истинная средняя скорость фильтрации, L — характерный размер, ν — кинематическая вязкость.

Число Re , являясь функцией скорости фильтрации, может принимать для одной и той же среды различные числовые значения в зависимости от характера величины, избранной в качестве L . Приведем пример. В пористой среде, сложенной песком с $d_{50}=0,045 \text{ см}$ и имеющей проницаемость $k=1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$, при истинной скорости фильтрации $v=0,065 \text{ см/сек}$ числа Рейнольдса при $L=d_{50}=0,045 \text{ см}$ и $L=k=1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$ соответственно равны 0,297 и 0,00692 (Harleman, Mehlhorn, Rumer, 1963).

По экспериментальным данным Д. Харлемана и Р. Румера (Harleman and Rumer, 1963), относящимся к однородным пористым средам, молекулярно-диффузионный перенос преобладает при скоростях фильтрации, при которых число $\text{Re}_{\text{ad}} < 10^{-3}$. Подстановка этого числа в соотношение (5.9) дает для воды и водных растворов:

$$\text{Pe} = \text{Pr} \cdot \text{Re} \approx 10^3 \cdot 10^{-3} \approx 1.$$

Следовательно, при указанном способе выбора L «малыми» являются числа Пекле, величина которых не превышает единицы.

Т. К. Перкинс и О. С. Джонсон (Perkins and Johnston, 1963), основываясь на статистическом анализе экспериментальных данных ряда исследователей, установили, что гидродинамическая дисперсия в направлении фильтрации жидкости при значениях числа $\text{Pe} > 10$ определяется только конвекцией, при $\text{Pe} < n \cdot 10^{-2}$ (где $n < 5$) только молекулярной диффузией, а при $n \cdot 10^{-2} < \text{Pe} < 10$ имеет смешанный характер.

В первом приближении можно полагать, что при значениях $\text{Pe} \ll 1$ фильтрационную дисперсию контролирует главным образом молекулярная диффузия, а при $\text{Pe} \gg 1$ — механическая дисперсия.

В зависимости от движущей силы конвективного массопереноса различают свободную и вынужденную конвекцию. В первом случае движущей силой является градиент плотности жидкости, направленный вертикально вниз. Под влиянием этого градиента более плотная жидкость перемещается вниз, замещая жидкость менее плотную.

Если макроскопическое движение жидкости вызывается любыми внешними силами, например напорным градиентом, говорят о вынужденной конвекции. В седиментационных бассейнах основными видами вынужденной конвекции являются: 1) конвекция в связи с фильтрационным перемещением подземных вод в водопроницаемых комплексах

* Вычислено по коэффициенту самодиффузии дейтерия, который при 20°C равен $2,03 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

пород; 2) конвекция в связи с геостатическим уплотнением преимущественно глинистых пород.

Легко заметить, что основное управление конвективной диффузии (1.15 и 5.4) не включает в явной форме движущую силу процесса. Последняя определяет скорость конвекции v , входящую в это уравнение, и тем самым воздействует на процесс. Для простоты рассмотрим одномерный процесс в направлении x . В этом процессе наличие градиента концентрации обуславливает появление молекулярной диффузии, поток которой выражается уравнением:

$$J_M = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Если имеется внешняя сила F , действующая в направлении x на растворенные частицы и если единица этой силы сообщает частицам постоянную скорость u , то установившаяся скорость этих частиц будет равна $v = F \cdot u$, а результирующий поток частиц:

$$J_k = c \cdot F \cdot u = c \cdot v.$$

Общий поток в направлении x будет:

$$J = J_M + J_k = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot v,$$

а скорость изменения концентрации во времени

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (5.10)$$

Последнее уравнение есть не что иное, как уравнение одномерной конвективной диффузии для случая, когда скорость конвекции v не зависит от расстояния x .

Очевидно, что силой F может быть любая внешняя сила, вызывающая макроскопическое перемещение жидкости.

Свободная конвекция

Свободной или гравитационной конвекцией называют гидродинамическое явление, возникающее в поле тяготения Земли, когда плотность налагающих друг на друга слоев жидкости неоднородна и возрастает снизу вверх: более плотные жидкости тонут, вытесняя вверх менее плотные.

Различие в плотности жидкостей может быть следствием различия в их концентрации или температуре. В седиментационных бассейнах могут проявиться обе эти причины: известны бассейны, в которых более концентрированные, а следовательно, и более плотные подземные воды располагаются над менее концентрированными; вместе с тем под влиянием геотемпературного поля Земли температура подземных вод с глубиной всегда возрастает, оказывая соответствующее воздействие на их плотность. Примерами таких бассейнов являются: Б. Австралийский бассейн, в пределах которого соленость вод с глубиной уменьшается, а температура возрастает; Иркутский и Восточно-Каракумский бассейны, в которых соленость вод ниже галогенных формаций с глубиной убывает, а температура возрастает. В этих бассейнах температура увеличивает концентрационный градиент плотности вод.

Во многих бассейнах концентрация и температура подземных вод возрастают с глубиной, однако в соответствии с уравнением (4.6) конвективные процессы в таких бассейнах не должны происходить.

Существование бассейнов типа Б. Австралийского делает необходимым рассмотрение гидрогеохимической роли гравитационной конвек-

ции. При этом наибольший интерес представляет случай, когда движущей силой процесса является концентрационный градиент плотности.

Тепловая конвекция в свободных жидкостях теоретически и экспериментально изучена Г. А. Остроумовым (1952), который, в частности, показал, что при существующих в седиментационных бассейнах геотермических градиентах тепловая конвекция слабоконцентрированных водных растворов в капиллярно-пористых средах реально не происходит. В трещинных системах тепловая конвекция может обусловить, как показал П. Ф. Швецов (1950, 1955), формирование мощных восходящих источников.

Конвекция представляет собой механическое перемещение жидкости, обусловленное механическим потенциалом (Рамберг, 1957) или, иначе, потенциалом течения (Hubbert, 1940).

В общем случае механический потенциал одного моля жидкости Φ представляет собой сумму энергий: гравитационной E_g , кинетической E_k и внутренней E_p (Рамберг, 1957);

$$\Phi = E_g + E_k + E_p. \quad (5.11)$$

Гравитационная энергия или энергия положения $E_g = Mgh$, где M — масса одного моля, g — ускорение силы тяжести, h — расстояние от плоскости сравнения. Кинетическая энергия $E_k = \frac{1}{2}M \cdot v^2$, где v — скорость макроскопического перемещения массы. Внутренняя энергия $E_p = pV$, где p — гидростатическое давление, V — молярный объем.

Следовательно, можно записать, что

$$\Phi = Mgh + \frac{1}{2} \cdot Mv^2 + pV. \quad (5.12)$$

В состоянии механического равновесия $v=0$ и $d\Phi=0$. Тогда из уравнения (5.12) следует, что условие гидростатического равновесия неподвижной однородной жидкости в гравитационном поле имеет вид:

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{Mg}{V} = -\rho \cdot g, \quad (5.13)$$

где ρ — плотность.

Если слой жидкости А налегает на слой жидкости Б, причем жидкость слоя А имеет плотность $\rho_A > \rho_B$, то градиент механического потенциала между слоями А и Б можно описать уравнением Рамберга:

$$\frac{d\Phi_A}{dh} = V_A \cdot g (\rho_A - \rho_B). \quad (5.14)$$

Этот градиент является величиной положительной, так как $\rho_A > \rho_B$. Поэтому при отсутствии непроницаемой границы между А и Б более тяжелая жидкость слоя А должна опуститься вниз, замещая более легкую жидкость слоя Б. Процесс замещения будет длиться до установления механического равновесия, при котором более плотная жидкость аккумулируется в нижнем слое, а менее плотная — в верхнем слое.

Градиент механического потенциала (5.14) является движущей силой гравитационной конвекции, которая может происходить как в свободных жидкостях, так и в жидкостях, заполняющих пористые среды.

В последнем случае локальная скорость конвекции v , которая представляет собой среднюю скорость вертикальной фильтрации, связана с градиентом механического потенциала выражением (Шейдеггер, 1960):

$$v = -\left(\frac{k_0 \cdot \rho}{\eta}\right) \cdot \left(\frac{d\Phi}{dh}\right) = -\left(\frac{k_0 \rho}{\eta}\right) \cdot V_A \cdot g (\rho_A - \rho_B), \quad (5.15)$$

где k_0 — проницаемость, η — динамическая вязкость.

Из выражения (5.15) следует, что скорость фильтрации определяется проницаемостью среды, с одной стороны, и различием плотностей жидкости, с другой стороны.

Проницаемость k_0 некоторых сред характеризуется следующими числами (Шейдеггер, 1960).

Песок рыхлый	$2 \cdot 10^{-7}$	$— 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$
Кварцевый порошок . . .	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$— 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$
Песчаник	$5 \cdot 10^{-12}$	$— 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$
Известняк, доломит . . .	$2 \cdot 10^{-11}$	$— 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$

Варьирование градиента механического потенциала, зависящее от соотношения плотностей природных растворов, не превышает долей единицы. По этой причине гравитационное перераспределение растворов может происходить из-за малости градиентов механического потенциала только в очень хорошо проницаемых породах, у которых величина k_0 не ниже $10^{-6} — 10^{-7} \text{ см}^2$. В этом легко убедиться, подставив в уравнение (5.15) числовые значения величин, в него входящих. Практически гравитационная конвекция может иметь место только в однородных хорошо отмытых песках. Наличие прослоев глин, глинистых песчаников, известняков, доломитов и других пород с низкой проницаемостью совершенно исключает конвективное перераспределение растворов под влиянием поля силы тяжести Земли.

Поскольку и трансгрессивные, и регressive серии морских осадков всегда представлены чередующимися пластами с разной проницаемостью, в том числе глинистыми и карбонатными породами, гравитационная конвекция никакого значения в региональных гидрогеохимических процессах иметь не может. Этот вывод находится в соответствии с эмпирическими данными по гидрогеохимической структуре седиментационных бассейнов, в пределах которых более концентрированные растворы геологически длительно залегают на менее концентрированных, не подвергаясь гравитационной конвекции.

Из-за региональной невозможности гравитационной конвекции нет необходимости приводить решение уравнения (5.4) для этого случая. Отметим только, что это решение применимо ко всем случаям фильтрационного замещения менее минерализованного раствора более минерализованным: направление фильтрации — вертикальное, горизонтальное или под любым углом к горизонтальной плоскости — значения не имеет. Поэтому решение рассматривается ниже применительно к модели, имеющей региональное значение.

Вынужденная конвекция (фильтрационная диффузия)

В седиментационных бассейнах вынужденная конвекция, т. е. конвективная диффузия под влиянием внешних силовых полей, сводится в основном к фильтрационной диффузии, движущей силой которой является градиент потенциала течения. Определяя фильтрацию как движение жидкостей в пористых средах, можно определить фильтрационную диффузию как конвективную диффузию в пористых средах.

По аналогии с конвективной диффузией в свободных жидкостях основное уравнение фильтрационной диффузии в векторной форме должно иметь вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c - \vec{v} \cdot \operatorname{grad} c, \quad (5.16)$$

а в координатной форме:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - \left(v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (5.17)$$

Уравнения эти описывают распределение концентрации в движущейся среде в зависимости от пространственных координат и времени.

В уравнении (5.17) коэффициент диффузии D и компонент скорости v_i относятся к пористым средам и являются истинными, а не кажущимися величинами. Если последние обозначить через D_Φ , u_x , u_y , u_z , то будут справедливы соотношения:

$$D = \frac{D_\Phi}{m}, \quad v_x = \frac{u_x}{m}, \quad v_y = \frac{u_y}{m}, \quad v_z = \frac{u_z}{m}, \quad (5.18)$$

где m — эффективная пористость среды, которая в анизотропных средах имеет разные значения в разных направлениях.

Для решения основного уравнения конвективной диффузии для краевых условий, типичных для седиментационных бассейнов, введем следующие упрощающие допущения: а) пористые среды являются гомогенными и изотропными; б) жидкая и твердая фазы пористых сред химически и физико-химически не взаимодействуют; в) в гидродинамическом отношении конвективные потоки являются параллельными, т. е. такими, в которых от нуля отличается только один компонент скорости, вследствие чего все частицы жидкости движутся в одном направлении; г) скорость в направлении движения жидкости не варьирует; д) движение жидкости предполагается стационарным ($\frac{\partial v}{\partial \tau} = 0$), а жидкость не сжимаемой ($\text{div } v = 0$); е) коэффициенты диффузии постоянны и от концентрации не зависят; ж) конвективная диффузия происходит в изотермических условиях в отсутствие других внешних полей, кроме поля, рассматриваемого в качестве действующей причины конвекции; з) пористая среда насыщена однородной жидкостью, причем вытесняемая и вытесняющая жидкости могут смешиваться во всех соотношениях.

Эти предположения позволяют получить только приближенное математическое описание процессов фильтрационной диффузии, протекающих в подземных водах седиментационных бассейнов. На данном этапе развития гидрогеологии не представляется возможным получить более точные расчетные зависимости из-за большой сложности исходных уравнений физико-химической гидродинамики и еще большей сложности геолого-гидрогеологической обстановки реальных бассейнов. Однако даже приближенные решения позволяют получить правдоподобную количественную оценку роли диффузионно-конвективных процессов в переносе минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов, а следовательно, и в формировании их гидрохимической структуры.

Фильтрационное замещение менее минерализованной воды более минерализованной. Этот процесс происходит по схеме, изображенной на рис. 5.1. С момента времени $\tau = 0$ начинается фильтрационное вытеснение менее минерализованной воды, заполнившей до $\tau \leq 0$ пористую среду более минерализованной водой. Направление фильтрации роли не играет, так как в математические зависимости входят не действующие силы, а вызванные ими локальные скорости фильтрации — векторные величины.

Границные и начальные условия процесса для одномерной фильтрации:

$$c(0, \tau) = c_s, \quad \tau \geq 0$$

$$c(x, 0) = c_0, \quad x \geq 0$$

$$c(\infty, \tau) = c_0, \quad \tau \geq 0$$

Решение основного уравнения конвективной диффузии для этого случая представляет собой функцию:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - v \cdot \tau}{2 \sqrt{D_L \cdot \tau}} \right), \quad (5.19)$$

где c — концентрация соли на расстоянии x от границы замещаемого и замещающего растворов во время τ ; c_s и c_0 — начальная концентрация более и менее минерализованной воды соответственно; v — истинная средняя скорость фильтрации; τ — время с начала процесса; D_L — фактор или коэффициент продольной дисперсии.

Уравнение (5.19) характеризует распределение концентрации соли в фильтрационно-диффузионной зоне, формирующейся на границе растворов с разной соленостью в процессе их фильтрационного смешения в предположении, что концентрация c является функцией только x и τ что никаких ее поперечных градиентов не существует.

Легко заметить, что функция (5.19) представляет собой математическое выражение нормального закона теории вероятностей и обладает поэому двумя свойствами.

1. Распределение концентрации симметрично относительно средней точки $x = v \cdot \tau$, находящейся в центре фильтрационно-диффузионной зоны. В этой точке отношение $\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 0,5$. Данная точка перемещается с истинной средней скоростью фильтрации v , в то время как все остальные точки перемещаются с переменной скоростью:

$$w = v + \alpha \sqrt{\frac{D_L}{\tau}}, \quad (5.20)$$

где α — аргумент нормальной функции распределения, смысл которого очевиден из выражения $\alpha = \frac{x - v \cdot \tau}{\sigma}$, $\sigma = 2 \sqrt{D_L \cdot \tau}$.

Из уравнения (5.20) следует, что при $\frac{c - c_0}{c_s - c_0} < 0,5$ $w > v$, а при $\frac{c - c_0}{c_s - c_0} > 0,5$ $w < v$; при $\tau \rightarrow \infty$ $w \rightarrow v$.

2. Кривая нормального распределения асимптотически приближается к оси абсцисс на протяжении от $-\infty$ до $+\infty$. Поэтому мощность конвективно-диффузионной зоны определяют, задаваясь произвольными значениями концентрации в начале и в конце зоны.

В общем случае мощность зоны L можно выразить посредством уравнения:

$$L = 4\alpha \sqrt{D_L \cdot \tau}. \quad (5.21)$$

Если принять $\alpha = 1$, то мощность зоны определится значениями концентрации $c_1 \approx 0,84 \cdot c_s$ и $c_2 \approx 0,16 \cdot c_s$. Площадь под нормальной кривой при значениях x от $-\infty$ до $+\infty$ равна 1. При $\alpha = 1$ под кривой ограничивается площадь, равная 68,27% полной площади. Поэтому обычно при вычислении мощности конвективно-диффузионной зоны принимают значения $c_1 = 0,9 \cdot c_s$ и $c_2 = 0,10 \cdot c_s$. В этом случае $\alpha \approx 1,35$, а зона занимает уже около 80% всей площади под кривой.

Из уравнения (5.21) следует непосредственно, что в ходе времени мощность диффузионной зоны возрастает. Этот вывод проверен экспериментально изучением конвективной диффузии в капиллярных трубках и пористых средах разной длины (см. рис. 5.2).

Экспериментальная проверка уравнения (5.19) была выполнена многими исследователями. Опыты производились в основном по схеме процесса, изображенной на рис. 5.1. Концентрация измерялась либо на выходе раствора из фильтрационной колонки, либо в самой колонке. В последнем случае использовались изотопы, распределение которых

по длине колонки изучалось посредством специальных счетчиков-щупов (Рачинский и др., 1962). Почти во всех случаях совпадение экспериментальных точек и теоретических кривых распределения концентрации в конвективно-диффузационной зоне было вполне удовлетворительным.

Это хорошо видно на рис. 5.4, характеризующем распределение безразмерной концентрации $\frac{c}{c_s}$ в конвективно-диффузационной зоне в зависимости от безразмерного аргумента функции ошибок η . Точками показаны экспериментальные данные, полученные при изучении одно-

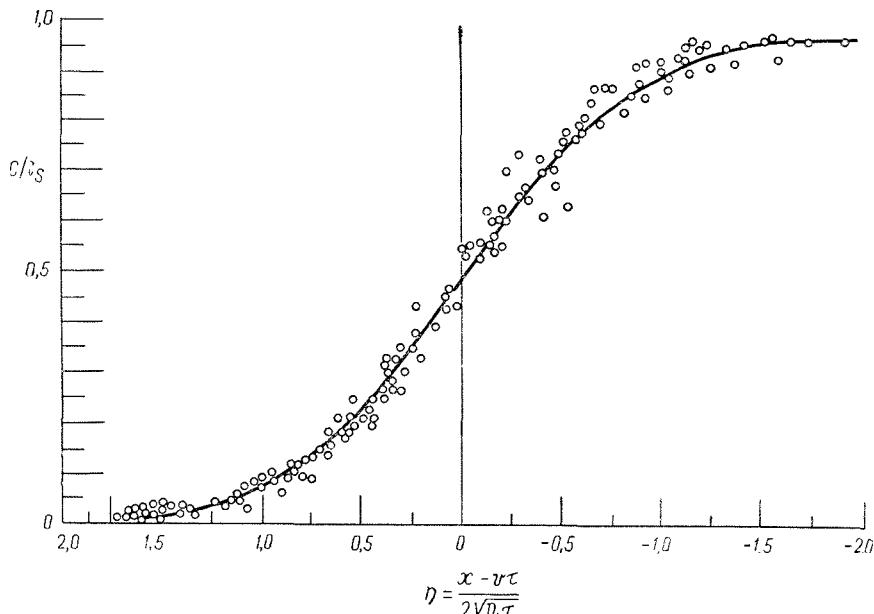


Рис. 5.4. Распределение безразмерной концентрации (c/c_s) в зависимости от безразмерного параметра η (по A. Ogata and K. B. Banks, 1961):
точки — экспериментальные данные; линия — теоретическая кривая

мерной гидродинамической дисперсии в цилиндрических вертикальных колонках, заполненных песком или стеклянными шариками. Теоретическая кривая вычислена по уравнению (5.19).

Некоторыми исследователями (Agranofsky and Heller, 1957; Ogata and Banks, 1961) решение основного уравнения конвективной диффузии в полуограниченных пористых средах при указанных выше краевых условиях представлено в виде функции:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v\tau}{2\sqrt{D_L}\tau} \right) + \exp \left(\frac{v \cdot x}{D_L} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v \cdot \tau}{2\sqrt{D_L}\tau} \right) \right]. \quad (5.22)$$

В отличие от уравнения (5.19) уравнение (5.22) показывает, что распределение концентрации относительно $x = v \cdot \tau$ может быть и несимметричным. На это указывает второй член в скобках уравнения (5.22). Несимметричность появляется при больших значениях величины $\eta = \frac{D_L}{v \cdot x}$ и может быть следствием либо большой величины коэффициента дисперсии D_L , либо очень малого удаления точки наблюдения от границы растворов с разной концентрацией. Так как в пористых средах $D_L < n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-2}$, то несимметричность фронта конвективной диффузии проявляется только вблизи источника питания, а на некотором удалении от последнего распределение концентрации становится приблизительно симметричным. Огата и Бенкс (1961) показали, что вторым чле-

ном можно пренебречь, если $\eta < 0,0075$, так как в этом случае ошибка не превышает 5%. Это обстоятельство позволяет в дальнейшем ограничиваться формулой (5.19).

Поперечная дисперсия в ламинарных потоках в пористых средах.

Выше была рассмотрена гидродинамическая дисперсия в направлении движения потока, которую называют продольной или осевой (аксиальной). При этом предполагалось, что градиенты концентрации в поперечном сечении потока отсутствуют. Если последние имеются, то помимо продольной дисперсии должна наблюдаться дисперсия вещества в латеральных направлениях, т. е. в направлениях, перпендикулярных продольной дисперсии. Эта дисперсия причинно связана с конвективным перемещением жидкости; ее количественный эффект может значительно превышать эффект молекулярной диффузии. Данная дисперсия называется поперечной или латеральной.

В седиментационных бассейнах эта дисперсия может наблюдаться, например, при вторжении морской воды в водоносные горизонты, содержащие пресную воду. Перед фронтом вторгающейся морской воды формируется зона продольной конвективной дисперсии, а на ее флангах — зоны поперечной конвективной дисперсии. Поперечная дисперсия отчетливо выражена при запуске в водоносные горизонты красителей из точечных источников питания (скважин и пр.). Поэтому ее количественная оценка имеет определенный интерес и для гидрохимии.

Теоретическое и экспериментальное изучение поперечной дисперсии проводили многие исследователи (Ogata, 1961; Grane and Gardner, 1961; Simpson, 1962; Van der Poel, 1962; Harleman and Rumer, 1963).

Этими исследователями показано, что основное уравнение конвективной диффузии (5.4) для потока жидкости в направлении x можно записать с учетом продольной и поперечной дисперсии в следующей форме:

$$\frac{\partial c}{\partial z} + v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (5.23)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты, характеризующие гидродинамическую дисперсию в продольном и поперечном направлениях; c — концентрация; y — координата в направлении поперечной дисперсии.

В общем виде уравнение (5.23) не разрешимо. Имеются его решения для частных случаев. Рассмотрим одно из них (Harleman and Rumer, 1963).

Представим себе стационарный однородный поток жидкости в пористой среде, ограниченной сверху и снизу непроницаемыми стенками (рис. 5.5). Скорость фильтрации v постоянна во всем объеме пористой среды и от x не зависит. Если принять граничные условия:

$$c(0, y) = c_s \text{ для } -\infty < y < \infty;$$

$$c(0, y) = 0 \text{ для } 0 < y < \infty;$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} = 0 \text{ для } y = \pm \infty \text{ при всех } x,$$

то уравнение (5.23) приобретет вид:

$$v \frac{\partial c}{\partial x} = D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (5.24)$$

Членом $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ пренебрегаем ввиду его малости по сравнению с членом $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$. Правомерность этого шага подтверждена экспериментально.

Решением уравнения (5.24) является функция:

$$\frac{c}{c_s} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{y}{2(D_T \cdot x/v)^{1/2}} \right], \quad (5.25)$$

где D_T — коэффициент поперечной дисперсии.

Уравнение (5.25) проверено экспериментально.

Фильтрационная диффузия вещества в ламинарном потоке жидкости, омывающей растворимое тело. Пусть имеется стационарный ламинарный поток жидкости, приуроченный к пористой среде А (рис. 5.6), которая подстилается, начиная с точки $x=0$, полуограниченным в направлении x пластом Б растворимой соли. Мощность водонасыщенной

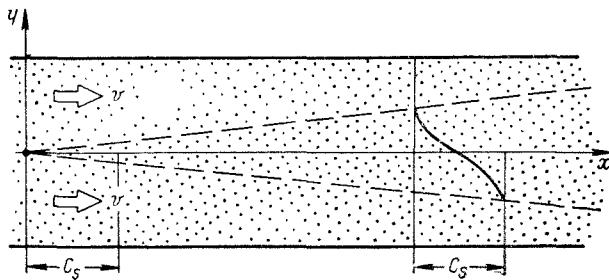


Рис. 5.5. Поперечная гидродинамическая дисперсия в пористой среде:
пунктиром ограничена зона дисперсии; кривая в ее пределах — распределение концентрации

пористой толщи, измеряемая по оси y , неограничена, вследствие чего верхняя граница на процессы конвективной диффузии в жидкой фазе среды влияния не оказывает. Действительная скорость потока постоянна (от x не зависит) и равна v .

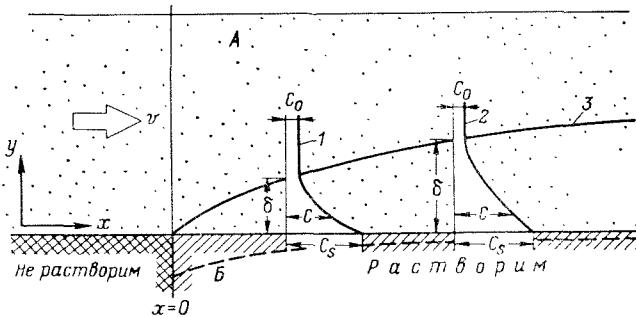


Рис. 5.6. Фильтрационная диффузия в стационарном потоке, омывающем растворимое тело:
1—2 — кривые распределения концентрации в вертикальном разрезе конвективно-фильтрационной зоны; 3 — ее верхняя граница; δ — ее мощность

При $x < 0$ поток с подстилающим пластом не взаимодействует. В точке $x=0$ начинаются процессы растворения соли и диффузионной миграции в водную fazу, насыщающую пористую среду. Эти процессы вызывают формирование над поверхностью растворяющегося пласта конвективно-диффузионного слоя δ , мощность которого нарастает в положительном направлении оси x .

Баланс вещества, диффундирующего в элемент объема пористой среды с единичной шириной, приводит к дифференциальному уравнению (Bird и др., 1958; Левич, 1959):

$$v \frac{\partial c}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \quad (5.26)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии.

Членом $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ можно пренебречь, считая молекулярно-диффузионный массоперенос в направлении x малым по сравнению с конвективным массопереносом в этом же направлении, характеризуемым членом $v \frac{\partial c}{\partial x}$.

Таким образом, получаем уравнение:

$$v \frac{\partial c}{\partial x} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (5.27)$$

подлежащее решению при следующих граничных условиях:

$$\frac{\partial c}{\partial y} = 0 \text{ при } y = 0 \text{ и } x < 0;$$

$$c = c_s \text{ при } y = 0 \text{ и } x \geq 0;$$

$$c = c_0 \text{ при } y \rightarrow \infty \text{ и } -\infty < x < +\infty.$$

Решением уравнения (5.27) при этих граничных условиях является функция (Bird и др., 1958):

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2 \sqrt{D \frac{x}{v}}} \right). \quad (5.28)$$

Эта функция характеризует распределение концентрации в стационарном потоке жидкости, омывающей пласт растворимой соли. Схематически это распределение показано на рис. 5.6.

При известном профиле распределения концентрации общее число молей растворяющегося вещества, перенесенного в единицу времени из пласта Б в водную fazу среды А, можно оценить посредством уравнения:

$$Q = b \cdot L \cdot (c_s - c_0) \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot D \cdot v}{\pi \cdot L}}, \quad (5.29)$$

где Q — количество соли, перешедшее в водную fazу в единицу времени; b — ширина растворяющегося пласта; L — протяженность растворяющегося пласта в направлении потока; c_s и c_0 — концентрация растворяющейся соли на верхней границе твердой ее fazы и за пределами диффузионного слоя; D — коэффициент молекулярной диффузии; v — скорость движения потока.

Из уравнения (5.29) следует, что скорость диффузионного массопереноса из твердой fazы в жидкую пропорциональна корню квадратному из коэффициента молекулярной диффузии и обратно пропорциональна корню квадратному из времени взаимодействия faz $\tau = \frac{L}{v}$.

Нетрудно заметить, что глубина растворения по длине пласта неравномерна и уменьшается по мере увеличения x . Вследствие этого поверхность растворяющегося пласта будет изменяться во времени по линии, изображенной на рис. 5.6 пунктиром.

Решения уравнения (5.27) были получены также А. Н. Патрашевым и Н. Х. Арутюняном (1941) в форме тригонометрических рядов Фурье и Х. Крамерсом и П. Дж. Крейгером (Kramers and Kreyger, 1956) в форме интеграла от показательной функции. Последнее решение было проверено экспериментально.

Решение основного уравнения конвективной диффузии для случая, когда диффузионный поток направлен из жидкой fazы на плоскую поверхность твердой fazы, где диффундирующее вещество связывается химическими реакциями, дал Левич (1959).

Коэффициент конвективной диффузии

В решении основного уравнения конвективной диффузии для трех описанных выше геометрических условий входят в качестве параметра коэффициент молекулярной диффузии D (уравнение 5.28), коэффициент продольной фильтрационной диффузии D_L (уравнение 5.19) и коэффициент поперечной фильтрационной диффузии D_T (уравнение 5.25).

Остановимся на рассмотрении коэффициентов продольной и поперечной конвективной диффузии. Отметим, что эти коэффициенты, как и коэффициент молекулярной диффузии, могут рассматриваться в качестве параметров только в первом приближении, так как они находятся в зависимости от концентрации, температуры и многих других факторов, неоднородных по объему пористой среды (водоносного комплекса, горизонта, слоя).

Коэффициент продольной фильтрационной диффузии. Теоретическое и экспериментальное исследование конвективной диффузии в капиллярах и пористых средах показало, что приближенно распределение средней в поперечном сечении конвективно-диффузионной зоны концентрации выражается в системе отсчета, движущейся со средней скоростью, диффузионным уравнением для неподвижной среды с эффективным коэффициентом D_{eff} :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}. \quad (5.30)$$

При выводе этого уравнения предполагается, что молекулярная диффузия в продольном направлении пренебрежимо мала по сравнению с чисто конвективной дисперсией. Если в качестве параметра последней принять некоторый коэффициент D_k , то для капилляра в соответствии с указанным предположением:

$$D_{\text{eff}} = D_k = \frac{R^2 v^2}{48 \cdot D}, \quad (5.31)$$

где R — радиус капилляра, v — средняя скорость конвективного движения жидкости, D — коэффициент молекулярной диффузии.

Из уравнения (5.31) следует, что D_{eff} изменяется при данном радиусе капилляра прямо пропорционально квадрату скорости конвекции и обратно пропорционально коэффициенту молекулярной диффузии.

Уравнение (5.30) с коэффициентом D_{eff} , определяемым выражением (5.31), справедливо при

$$\frac{v \cdot R}{D} \gg 7. \quad (5.32)$$

В свободных жидкостях $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Если принять $R=0,1 \text{ см}$, то в этом частном случае уравнение (5.31) сохраняет свою силу при $v > 10^{-3} \text{ см}/\text{сек}$.

При более низких скоростях конвекции необходимо учитывать влияние молекулярной диффузии. В этой связи целесообразно записать (Фикс, 1957):

$$D_{\text{eff}} = D + D_k. \quad (5.33)$$

При $D_k \ll D$ процесс описывается уравнением молекулярной диффузии, и движение среды роли не играет. Если $\frac{D_k}{D} \gg 1$, то процесс описывается уравнением конвективной диффузии и молекулярная диффузия имеет подчиненное значение.

Структура D_{eff} , определяемая уравнением (5.33), учитывает оба возможных (на молекулярном уровне) механизма рассеяния вещества в процессах конвективной диффузии и справедлива как для капилляров, так и для пористых сред.

Экспериментально определяется совместный эффект обоих механизмов, поэтому экспериментальные коэффициенты продольной и попечной диффузии, обозначаемые символами D_L и D_T соответственно, имеют смысл и структуру эффективных коэффициентов диффузии.

По многочисленным экспериментальным данным ряда исследователей, изучавших конвективную диффузию в пористых средах, можно считать справедливой следующую зависимость:

$$D_L = D + \alpha \cdot v^n, \quad (5.34)$$

где α и n характеризуют геометрию порового пространства (размер частиц, их форму, степень сортировки), v — средняя скорость фильтрации.

Показатель n почти всегда близок к единице, а фактор α варьирует в довольно широких пределах.

В табл. 29 сведены данные ряда исследователей, характеризующие величину D_L в водной фазе пористых сред, которые имеют упорядоченную или случайную упаковку слагающих их частиц. Материал, форма и размеры частиц варьируют. В опытах использовались природные песчаные зерна, стеклянные шарики, шарики из целлюлозы, ацетата, пластика, металлов и пр. Форма частиц: угловатые зерна, сферы, кольца, пластинки. Диаметр сферических частиц от 0,39 до 6,13 мм, песчаных зерен от 0,10 до 1,4 мм. Исследования производились при комнатной температуре.

Эти же данные нанесены на рис. 5.7, на котором проведена линия регрессии $\log D_L$ по $\log v$.

Из таблицы и рисунка следует, что в пористых средах величина коэффициента продольной фильтрационной диффузии, в отличие от коэффициента молекулярной диффузии, варьирует в чрезвычайно широких пределах — от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6,0 \text{ см}^2/\text{сек}$. Линейное расположение точек вдоль линии регрессии указывает, что основной причиной широкого варьирования величины D_L является такое же широкое варьирование скорости фильтрации — от $3,2 \cdot 10^{-4}$ до $4,13 \text{ см}/\text{сек}$. Тесную зависимость величины D_L от скорости v подтверждает высокий коэффициент прямолинейной корреляции $\log D_L$ по $\log v$, равный 0,85 (число точек наблюдений $n=183$).

Линия регрессии в логарифмической анаморфозе характеризуется уравнением прямой линии:

$$\log D_L = 1,296 \cdot \log v - 0,642, \quad (5.35)$$

а в виде степенной зависимости уравнением:

$$D_L = 0,228 \cdot v^{1,296}. \quad (5.36)$$

Рассеяние точек относительно линии регрессии, обусловленное геометрией пористых сред, с одной стороны, и различием в методах экспериментальных исследований, с другой стороны, не очень значительно, несмотря на существенную разнородность материала и структуры пористых сред.

P. P. Румер (Rumer, 1962), работая с однородными упаковками из кварцевого гравия ($d_{50}=1,65 \text{ мм}$) и из стеклянных шариков ($d_{50}=0,30 \text{ мм}$), получил корреляционные уравнения:

для кварцевого гравия $D_L=0,2 \cdot v^{1,083}$;

для стеклянных шариков $D_L=0,0207 \cdot v^{1,105}$.

Сравнивая уравнения Румера с уравнением (5.36), видим, что объединение в одну совокупность разных пористых сред привело к увеличению величины показателя n — от значений, близких к единице, до 1,296, т. е. примерно на 20%. Сделанное нами объединение данных ана-

Коэффициенты продольной конвективной диффузии в пористых средах

Среда	d_{SO} , мк	Пористость, %	Истинная скорость фильтрации v , см/сек	Коэффициент продольной диффузии D_L , см ² /сек	Источник
Песок	0,10— 0,25	—	10^{-2} $3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$ $3,3 \cdot 10^{-3}$	Day (1956)
Стеклянные шарики	6	—	$4,68 \cdot 10^{-1}$ —1,56	$4,44 \cdot 10^{-1}$ —1,5	Strang and Geankoplis (1958)
Песок	0,25— 0,83	33,9	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-4}$	Lau, Kauf- man Todd (1959)
Стеклянные шарики	13 3,21 0,47	40 39 36	$6,1 \cdot 10^{-1}$ —3,67 1,44—3,21 1,29—2,60	$6,4 \cdot 10^{-1}$ —3,14 $6,5 \cdot 10^{-1}$ —3,45 $1,64 \cdot 10^{-1}$ —3,44 · 10^{-1}	Liles and Geankoplis (1960)
Песок		38	$7,1 \cdot 10^{-2}$ —1,63 · 10^{-1} $4,1 \cdot 10^{-2}$ —1,35 · 10^{-1} $1,62 \cdot 10^{-1}$ —5,78 · 10^{-1}	$3,22 \cdot 10^{-2}$ —4,48 · 10^{-2} $9,15 \cdot 10^{-3}$ —2,05 · 10^{-2} $3,08 \cdot 10^{-2}$ —4,34 · 10^{-1}	Чжоу Чэн-Сюнь (1961)
Гравий Стеклянные шарики	1,65 0,39	39 39	$3,64 \cdot 10^{-2}$ —4,31 · 10^{-1} $1,3 \cdot 10^{-2}$ —1,8 · 10^{-1}	$5,46 \cdot 10^{-3}$ —8,32 · 10^{-2} $2,10^{-4}$ —5,5 · 10^{-3}	Rumer (1962)
Сфера из целлюлоида	2	40	$3,35 \cdot 10^{-2}$ —3,8 · 10^{-1}	$4,7 \cdot 10^{-3}$ —7,65 · 10^{-2}	Harleman, Mehlhorn, (1963)
Сфера из ацетата	2 2	37 38	$1,22 \cdot 10^{-2}$ —1,44 · 10^{-1} $7,9 \cdot 10^{-3}$ —7,5 · 10^{-2}	$1,14 \cdot 10^{-3}$ —2,15 · 10^{-2} $7,2 \cdot 10^{-4}$ —1,19 · 10^{-2}	
Сфера из пластамика	1,4 0,92 0,65	38 37 36	$6,6 \cdot 10^{-3}$ —1,44 · 10^{-1} $6,4 \cdot 10^{-3}$ —1,32 · 10^{-1} $1,26 \cdot 10^{-2}$ —1,41 · 10^{-1}	$3,4 \cdot 10^{-4}$ —1,47 · 10^{-2} $1,9 \cdot 10^{-4}$ —6,9 · 10^{-3} $2,7 \cdot 10^{-4}$ —5,7 · 10^{-3}	
Сфера из стекла	0,39	36	$1,48 \cdot 10^{-2}$ —1,22 · 10^{-1}	$1,98 \cdot 10^{-4}$ —2,65 · 10^{-3}	
Песок	0,92 1,40 0,45	40 39 39	$9,8 \cdot 10^{-3}$ —1,26 · 10^{-1} $8,3 \cdot 10^{-3}$ —1,24 · 10^{-1} $9,8 \cdot 10^{-3}$ —1,28 · 10^{-1}	$4,9 \cdot 10^{-4}$ —1,03 · 10^{-1} $6,3 \cdot 10^{-4}$ —1,56 · 10^{-2} $1,89 \cdot 10^{-4}$ —4,6 · 10^{-3}	
Сфера из пластика	0,96	36	$2,24 \cdot 10^{-4}$ —8,3 · 10^{-3}	$6,1 \cdot 10^{-3}$ —1,3 · 10^{-1}	Harleman and Rumer (1963)
Частицы из металла	1 2	—	$4,43 \cdot 10^{-1}$ —3,53 $8,72 \cdot 10^{-1}$ —4,13	$4,36 \cdot 10^{-1}$ —5,91 $5,33 \cdot 10^{-1}$ —6,00	Stahel and Geankoplis (1964)
Песок	0,2	—	$3,2 \cdot 10^{-4}$ —2,7 · 10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-5}$ —2,5 · 10^{-3}	Baetsle and Souffrian (1967)

логично увеличению неоднородности среды. Следовательно, показатель p характеризует в первую очередь неоднородность пористых сред.

В нижней части графика, соответствующей низким значениям v (меньше 10^{-2} см/сек), число точек не велико. Поэтому существенное отклонение трех нижних точек от линии регрессии может быть случай-

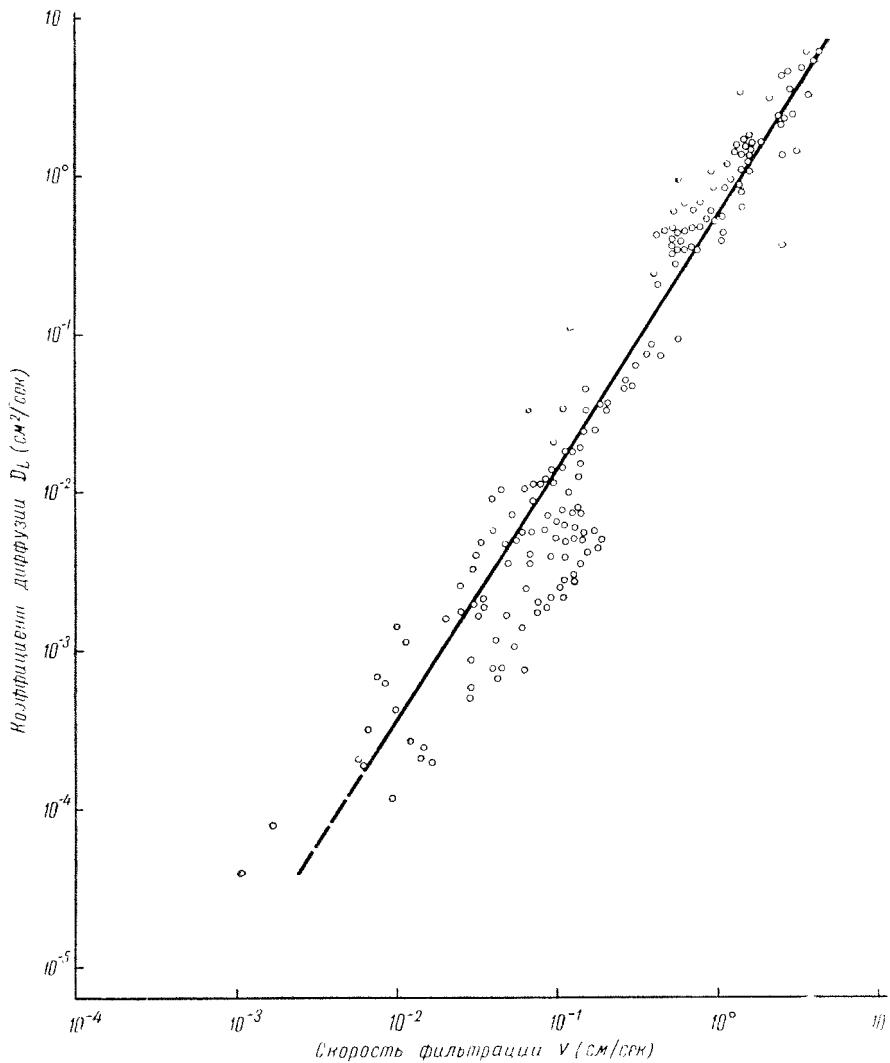


Рис. 5.7. Зависимость коэффициента продольной диффузии D_L от истинной скорости фильтрации:

точки — экспериментальные данные; линия — линия регрессии $\log D_L$ по $\log v$

ным, но вместе с тем оно может быть и следствием изменения механизма рассеяния за счет возросшего значения молекулярной диффузии и уменьшения роли механической депрессии.

Исследуем степенную функцию (5.36). При $v=0$ и $D_L=0$. Это, очевидно, неверно, так как из уравнения (5.38) следует, что при $v=0$ $D_L=D$. Следовательно, функция (5.36) справедлива только при значениях v не ниже $\sim 10^{-2}$ см²/сек. Далее заметим, что функция возрастает по мере увеличения аргумента, график ее вогнут. Скорость роста функции быстро увеличивается в диапазоне значений $v \sim 10^{-2}$ см/сек. Возможно, что здесь находится переход от дисперсии, вызываемой преиму-

щественно механическим перемешиванием, к дисперсии вследствие совместного механического и молекулярно-диффузационного рассеяния.

В области малых значений v группируются экспериментальные данные, относящиеся к песчаной среде с $d_{50}=2 \cdot 10^{-2}$ см (Baetsle and Souffrian, 1967). При комнатной температуре фильтровалась почти чистая вода с $D=1-2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Для этих условий в соответствии с уравнением (5.7) число Пекле при $v < 10^{-2}$ выразится соотношением:

$$Pe = \frac{v \cdot d_{50}}{D} = \frac{10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5}} < 10.$$

Как отмечалось выше, значениям числа $Pe < 10$ соответствует область фильтрационной дисперсии, в формировании которой принимают участие и чистая конвекция и молекулярная диффузия. Поэтому высказанное предположение в неслучайном отклонении точек от линий регрессии кажется достаточно вероятным.

Экспериментальному изучению конвективной диффузии в пористых средах, в том числе определению числовых значений коэффициентов фильтрационной диффузии, в настоящее время уделяется много внимания. Исследуется зависимость D_L от ряда факторов: скорости фильтрации, материала, размера и формы частиц, неоднородности упаковки частиц, длины фильтрационных колонок, вязкости жидкостей, режима фильтрации — установившегося или неустановившегося. Влияние температуры, давления, макроскопической неоднородности сред пока не изучалось.

Влияние первых трех факторов нами уже освещено. Что касается влияния размеров колонок, то при экспериментальном изучении конвективной диффузии в капиллярах и в песчаных колонках разной длины было обнаружено, что D_L зависит от длины капилляра или колонки, увеличиваясь с увеличением их длины. Установлено, что эта зависимость связана с техникой эксперимента. Устранение «концевых эффектов» показало, что никакого влияния длина на D_L не оказывает (Bailag and Gogarty, 1962; Liles and Jeankoplis, 1960).

На пренебрежимо малую зависимость D_L от вязкости фильтрующихся жидкостей в пределах варьирования v от 1 до 26 сантапауз указывают Е. Х. Эбах и Р. Р. Уайт (Ebach and White, 1958).

И. Фет (Fatt, 1961) установил, что в процессах фильтрации однородных жидкостей не существует «мертвых концевых» пор, т. е. пор, не охваченных массопереносом.

Р. Б. Бенкс и С. Джерасат (1962) и Румер (1962) показали, что в процессах неустановившейся фильтрации величина D_L коррелируется со скоростью и может быть вычислена по уравнению $D_L = \alpha \cdot v^n$, если v — усредненная по времени скорость фильтрации.

Коэффициент поперечной фильтрационной диффузии. В средах, в которых имеются градиенты концентрации не только в направлении фильтрации, но и перпендикулярном к нему, возникают процессы латеральной конвективной диффузии. Экспериментальные данные ряда исследователей показывают, что параметр этого процесса — коэффициент поперечной фильтрационной диффузии D_T — зависит, как и D_L , от скорости фильтрации. На основании этого можно записать:

$$D_T = D + \beta \cdot v^m, \quad (5.37)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии, v — истинная скорость фильтрации, β и m — параметры, зависящие от геометрии поровой системы (формы и размеров частиц, их сортировки и др.).

Представление о числовых значениях D_T дает таблица 29, в которой сведены данные экспериментального изучения поперечной диффузии в пористых однородных средах.

Таблица 30

Коэффициенты поперечной фильтрационной диффузии

Фильтрационная среда	Скорость фильтрации v , см/сек	Коэффициенты фильтрационной диффузии, см ² /сек		$\frac{D_L}{D_T}$	Источник
		D_L	D_T		
Песок с $d_{50} = 0,02$ см	$6,5 \cdot 10^{-3}$	—	$7,1 \cdot 10^{-5}$	2	Baestle and Souffrain (1967)
	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—	$2,4 \cdot 10^{-5}$	2	
	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1,3	
	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1,3	
Упаковка из пластиковых сфер с $d_{50} = 0,096$ см	$2,84 \cdot 10^{-1}$	—	$6,56 \cdot 10^{-4}$		Harleman and Ramei (1963)
	$2,03 \cdot 10^{-1}$	—	$6,35 \cdot 10^{-4}$		
	$1,75 \cdot 10^{-1}$	—	$5,38 \cdot 10^{-4}$		
	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$8,26 \cdot 10^{-3}$	—	~ 15*	
	$1,03 \cdot 10^{-1}$	—	$3,84 \cdot 10^{-4}$	17*	
	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-3}$	—		
	$6,35 \cdot 10^{-2}$	—	$2,56 \cdot 10^{-4}$		
	$6,79 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$	—	14*	
	$2,95 \cdot 10^{-2}$	—	$1,37 \cdot 10^{-4}$		
	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	—	12*	
	$1,16 \cdot 10^{-2}$	—	$9,25 \cdot 10^{-5}$		

* Подсчитано автором работы.

Из табл. 30 следует, что D_T возрастает при увеличении скорости фильтрации. В области малых скоростей фильтрации D_L и D_T имеют близкие числовые значения. При больших значениях скорости D_L может превышать D_T в 50 и более раз.

Т. К. Перкинс и О. Джонсон (1963), коррелируя экспериментальные данные ряда исследователей, установили, что поперечная конвекция контролируется в основном молекулярной диффузии при числах Пекле ($Pe \leq 1$), которым соответствуют $\frac{D_L}{D_T} \leq 0,9$. Чистая конвекция полностью контролирует поперечную дисперсию при величинах числа $Pe > 100$ ($\frac{D_L}{D_T} > 10$). Из этих чисел следует что поперечная дисперсия в меньшей степени зависит от скорости фильтрации, чем продольная. Ясно также, что влияние молекулярной диффузии проявляется в этом случае до значительно больших скоростей фильтрации, чем в случае продольной дисперсии.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. Львов, 1959.
- Албул С. П. О диффузионно-фильтрационном процессе в связи с гидрохимическими поисками рудных месторождений. Сб. «Вопросы формирования химического состава подземных вод». Изд-во МГУ, 1963.
- Бочевер Ф. М. и Орадовская А. Е. Конвективная диффузия солей в радиальном потоке подземных вод в связи с защитой их от загрязненных стоков. «Тр ВОДГЕО», вып. 13, 1966.
- Веригин Н. Н. Диффузия у поверхности твердого тела, находящегося в жидкости. «Физическая химия», т. 32, вып. 9, 1958.
- Зубер Н. О задаче гидродинамической диффузии в потоке двухфазной среды. В сб. «Тепло- и массоперенос», т. III. Изд-во «Наука и техника», 1965.
- Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1964.
- Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1952.

- Лыков А. В. и Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. Госэнергоиздат, 1963.
- Николаевский В. Н. Конвективная диффузия в пористых средах. «Прикладная математика и механика», т. 23, вып. 6, 1959.
- Николаевский В. Н. Некоторые задачи распространения меченных частиц в фильтрационных потоках. «Изв. ОТН АН СССР», серия «Механика и машиностроение», № 5, 1960.
- Нумеров С. Н., Патрашев А. Н. Диффузия растворимых веществ в основании гидротехнических сооружений. «Тр. Ленинградск. политехн. ин-та», сб. 4, 1947.
- Островумов Г. А. Свободная конвекция в условиях внутренней задачи. Гостехиздат, 1952.
- Патрашев А. Н. Диффузия солей при фильтрации по трещинам. «Изв. НИИГидротехники», т. 31, 1946.
- Патрашев А. Н., Арутюнян Н. Х. Диффузия солей при одномерной фильтрации. «Изв. НИИГидротехники», т. 30, 1941.
- Померанцев А. А. Курс лекций по теории тепломассообмена. Изд-во «Высшая школа», 1965.
- Рамберг Г. Термодинамика и кинетика петрогенезиса. «Земная кора». Изд-во иностран. лит., 1957.
- Рачинский В. В., ЦзядаЛин, Чистова Е. Д. Исследование динамики переноса солей в пористых средах. «Изв. Тимирязев. сельскохоз. акад.», вып. 2 (45), 1962.
- Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах. Сб. «Гидрохимические материалы». Изд-во АН СССР, 1963.
- Фикс В. Б. О влиянии конвекции на диффузию. «Ж. техн. физики», т. 27, вып. 6, 1957.
- Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, 1947.
- Швецов П. Ф. О значении тепловой формы движения в циркуляции и питании подземных вод горных стран по системе тектонических трещин. «Докл. АН СССР», т. 73, № 3, 1950.
- Швецов П. Ф. О значении взаимодействия гравитационного и температурного полей в циркуляции трещинных вод некоторых горных стран. «Вопросы геологии Азии», т. II. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шейдеггер А. Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. Перев. с англ. Гостехиздат, 1960.
- Шестаков В. М. Основы гидрохимических расчетов при фильтрации из хранилищ промышленных стоков. «Научные сообщения ВОДГЕО», 1961.
- Шестаков В. М. К теории фильтрации растворов в грунтах. Сб. «Вопросы формирования химического состава подземных вод». Изд-во МГУ, 1963.
- Arapofsky J. S., Heller J. P. A diffusion model to explain mixing of flowing miscible fluids in porous media. J. Petrol. Technol., v. 9, N 12, 1957.
- Baetsle L. H., Souffrian J. Fundamentals of the dispersion of radionuclides in sandy aquifers. B. kn.: «Isotopes in hydrology», Vienna, 1967.
- Bailag H. R., Gogarty W. B. Numerical and experimental results in the dispersion of a solute in a fluid in laminar flow through a tube. Proc. Royal Soc., A, v. 269, 1962.
- Banks R. B., Jerasate S. Dispersion in unsteady porousmedia flow. J. hydraulic division, v. 88, N HY3, part I, 1962.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Notes on transport phenomena. New York, 1958.
- Day P. R. Dispersion of a moving salt—water boundary advancing through saturated sands. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 37, N 5, 1956.
- Ebach E. H., White R. R. Mixing of fluids flowing through beds of packed solids. J. Amer. Inst. Chem. Eng., v. 4, 1958.
- Fatt I. Influence of dead-end pores on relative permeability of porous media. Science, v. 134, N 1750, 1961.
- Grane F. E., Gardner G. H. F. Measurements of transverse dispersion in granular media. J. Chem. Eng. Data, v. 6, N 2, 1961.
- Harleman D. R. R., Mehlhorn P. F., Rumer R. R. Dispersion—permeability correlation in porous media. Proc. Amer. Soc. Civil Eng., J. Hydr. Div., 89, HY2, 1963.
- Harleman D. R. F., Rumer R. R. Longitudinal and lateral dispersion in an isotropic porous medium. J. fluid mechanics, v. 16, Pt. 3, 1963.
- Hubbert M. K. The theory of ground water motion. J. Geology, v. 48, N 8, 1940.
- Kramers H., Kreyger P. J. Masstransfer between a flat surface and a falling liquid film. Chem. Eng. Sci., v. 6, 1956.
- Lau L. K., Kaufman W. J., Todd D. K. Dispersion of a water tracer in radial laminar flow through homogeneous porous media. University of California, Berkeley, Hydraulics Laboratory and Sanitary Eng. Research Labor., Progress Report N 5, 1959.

- Liles A. W., Geankoplis C. J. Axial diffusion of liquids in packed beds and end effects. *J. Amer. Inst. Chem. Eng.* v. 6, N 4, 1960.
- Ogata A. Transverse diffusion in saturated isotropic granular media. *Geol. Surv. Prof. Paper* 411-B, Wash., 1961.
- Ogata A., Banks R. B. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. *Geol. Surv. prof. paper*, 411-A, Wash., 1961.
- Perkins T. K., Johnston O. C. A review of diffusion and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Engrs. J.*, 3, N 1, 1963.
- Rumer R. R. Longitudinal dispersion in steady and unsteady flow. *J. hydraulics Division.*, v. 88, HY4, 1962.
- Saffman P. G. A theory of dispersion in a porous medium. *J. fluid mechanics*, v. 6, part 3, 1959.
- Saffman P. G. Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries: *J. fluid mechanics*, v. 7, part 2, 1960.
- Scheidegger A. E. General theory of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.*, v. 66, N 10, 1961.
- Simpson E. S. Transverse dispersion in liquid flow through porous media. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 411-C, Wash., 1962.
- Skibitzke H. E., Chapman H. T., Robinson G. M., McCullough R. A. Radio-tracer techniques for the study of flow in saturated porous material. *Internat. J. Applied Radiation and Isotopes*, vol. 10, N 1, 1961.
- Skibitzke H. E., Robinson G. M. Dispersion in ground water flowing through heterogeneous materials. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 386-B, 1963.
- Stahel E. P., Geankoplis C. J. Axial dispersion and pressure drop of liquids in porous media. *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, v. 10, N 2, 1964.
- Strang D. A., Geankoplis C. J. Longitudinal diffusivity of liquids in packed beds. *Ind. Eng. chem.*, v. 50, N 9, 1958.
- Taylor G. I. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceeding, Royal Society, London, Series A*, v. 219, N 1137, 1953.
- Van der Poel C. Effect of lateral diffusivity on miscible displacement in horizontal reservoirs. *Soc. Petrol Eng. J.*, v. 2, N 4, 1962.
- Von Rosenberg D. U. Mechanics of steady state singlephase fluid displacement from porous media. *Amer. Inst. Chem. Engrs.*, J., v. 2, N 1, 1956.

Глава VI

КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕИНОВ

Геологические модели

Количественная оценка реального значения конвективно-диффузионных процессов в переносе минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов в геологическое время представляется задачей исключительно трудной. Дело в том, что во всех математических моделях этих процессов, включая самые простейшие, имеется параметр — коэффициент конвективной диффузии, — подверженный чрезвычайно сильному варьированию даже в однородных средах. В лабораторных пористых системах главной причиной этого варьирования является варьирование скоростей фильтрации водных фаз. При переходе к реальным гидрогеологическим системам этот эффект можно учесть хотя бы в первом приближении, используя экспериментально найденную зависимость коэффициентов конвективной диффузии от скорости фильтрации. Но в реальных системах на этот эффект накладывается влияние температуры, давления, литологической неоднородности пористых сред, нестабильности краевых условий в геологическое время. Влияние этих факторов в настоящее время оценить пока трудно или вовсе невозможно из-за отсутствия экспериментальных и натурных наблюдений. Поэтому мы вынуждены ограничиться характеристикой масштаба проявления конвективной диффузии в региональных гидро-геохимических процессах и качественной оценкой ее отражения в гидро-геохимической структуре седиментационных бассейнов.

В отличие от молекулярно-диффузационного массопереноса, конвективно-диффузионный массоперенос в подземных водах может протекать только при наличии фильтрационного перемещения подземных вод, причем скорость такого перемещения не может быть неограниченно малой. Это означает, что в седиментационных бассейнах конвективно-диффузионный массоперенос приурочен к тем водонасыщенным комплексам и горизонтам, в пределах которых, исходя из их проницаемости и гидродинамической позиции, может происходить геологически длительная фильтрация подземных вод.

На умеренных глубинах такой фильтрации заведомо не подвержены мощные толщи глинистых пород. Возможно, что фильтрация не наблюдается или происходит с очень малыми скоростями в самых глубоких, мульдовых частях бассейнов даже в пределах хорошо проницаемых пород из-за малости градиентов фильтрационного потенциала. Не могут фильтрационно перемещаться изолированные скопления пресных или соленых вод в линзообразных телах хорошо проницаемых пород, заключенных в непроницаемых осадочных формациях (каменная соль, глины). Следовательно, можно полагать, что конвективная диффузия в седиментационных бассейнах приурочена только к водоносным горизонтам и комплексам, границы которых одновременно являются границами конвективно-диффузионных систем.

В этой связи представляется целесообразным рассмотреть некоторые геологические модели конвективно-диффузионного массопереноса в подземных водах седиментационных бассейнов.

1. В пределах одной и той же пористой среды более минерализованная вода фильтрационно вытесняет менее минерализованную. Такие процессы наблюдаются при «интрузии» морской воды в водоносные горизонты, первоначально содержащие пресные воды. Модель проливает свет на возможность и механизм образования так называемых эпигенетических ископаемых подземных вод. Рассмотрение справедливо и в случаях, когда менее минерализованная вода вытесняет более минерализованную.

2. Водоносная пористая толща перекрывает или подстилает пласт каменной соли. Модель чрезвычайно широко распространена в седиментационных бассейнах.

3. Глинистая формация морского генезиса претерпевает геостатическое уплотнение.

Для упрощения анализа примем следующие ограничения:

1) водовмещающие пористые среды являются однородными, изотропными и инертными в физико-химическом и химическом отношении;

2) температура и давление в пределах конвективно-диффузионных систем не варьирует, а внешние силы, кроме сил, вызывающих фильтрацию, влияния на них не оказывают;

3) процессы фильтрации имеют стационарный (установившийся) характер, а скорость фильтрации постоянная во всем объеме водоносной формации;

4) геометрия фильтрационных систем с начала процессов конвективной диффузии изменениям не подвергалась.

Первая модель

Рассмотрение первой модели начнем с изложения информации по конкретным геологическим объектам, проливающим свет на роль конвективной диффузии в переносе растворенного в подземных водах минерального вещества в относительно длительные промежутки времени. В качестве таких объектов изберем Ясхансскую линзу пресных вод (Центральные Каракумы) и побережье п-ва Флорида (США).

Ясханская линза пресных вод. Некоторые особенности в гидрохимическом и гидродинамическом строении этой и других линз Туркменских Каракумов позволяют оценить относительную роль процессов молекулярной и фильтрационной диффузии в переносе растворенного в подземных водах минерального вещества в период времени, исчисляемый несколькими тысячами лет. Исходные данные для такого рассмотрения имеются в работе Н. Г. Шевченко сб. «Линзы пресных вод пустыни» (1964) в которой содержатся некоторые дополнительные данные по химическому составу подземных вод линзы.

Ясханская линза (рис. 6.1 и 6.2) представляет собой локальное подземное скопление пресных вод, без водоупора залегающих на поверхности регионального (Каракумского) потока соленых грунтовых вод. Те и другие воды образуют единую в гидродинамическом отношении систему безнапорных вод, медленно перемещающихся в сторону Узбоя и обширных солончаков на западе Низменных Каракумов. Руслу Узбоя и солончаки являются единственными дренами этих вод. Водовмещающие отложения представлены аллювиальными, преимущественно мелкозернистыми песками с редкими линзообразными прослойями глин и супесей. Отложения были сформированы пра-Амударьей в ранне- и среднечетвертичное время.

Между соленой и пресной водой имеется отчетливо выраженная переходная зона, в пределах которой общая минерализация воды закономерно уменьшается от более чем 10 г/л до 0,6—0,5 г/л, а состав ее меняется от хлоридно-натриевого до гидрокарбонатно-натриевого. Изменение общей минерализации воды происходит в основном за счет уменьшения концентрации хлористого натрия, который резко преобладает в составе соленых вод. Все это однозначно указывает на диффузионное происхождение переходной зоны.

Мощность диффузионной зоны возрастает от 40—50 м в донной части линзы до 10—25 км у водного зеркала. Схематически изменение мощности изображено на рис. 6.3. Однако и на этом рисунке истинные соотношения мощностей в вертикальном и горизонтальном направлениях передать невозможно, так как их горизонтальные размеры в 300 и более раз превышают вертикальные. Единственной причиной столь значительного изменения мощности может быть только гидродинамическая структура линзы, так как все другие возможные факторы (градиент концентрации, градиент плотности, градиент температуры, литологический состав) вообще не могут вызвать таких интенсивных изменений, а в пределах линзы они практически не варьируют, или их влияние крайне мало. Например, геотермический градиент ниже зеркала грунтовых вод равен 0,006—0,01 град/м. Это означает, что в слое ограниченной мощности температурное поле значимого влияния оказать не может ни на какие процессы. Нельзя объяснить варьирование мощности диффузионной зоны разным возрастом ее отдельных частей: процессы диффузии начинаются одновременно на всех границах пресных и соленых вод с первого же момента их соприкосновения.

Гидродинамическая структура линзы представляется следующей (см. рис. 6.2). Единственной дреной вод линзы является неглубоко врезанная долина Узбоя. Вследствие этого в активный сток в сторону Узбоя вовлечены только самые верхние слои последней, периодически возобновляемые за счет конденсации водяных паров воздуха и спорадически за счет инфильтрации скучных атмосферных осадков. Эти источники питания компенсируют современный подземный сток вод линзы в русло Узбоя, не вызывая увеличения ее объема. Очевидно, что в этой части линзы (область А на рис. 6.2) основное значение имеет горизонтальное движение вод в сторону Узбоя ($v_y^A \gg v_x^A$).

В донной части линзы, находящейся значительно ниже вреза Узбоя (область Б на рис. 6.2), развит плоский безнапорный поток, в пределах

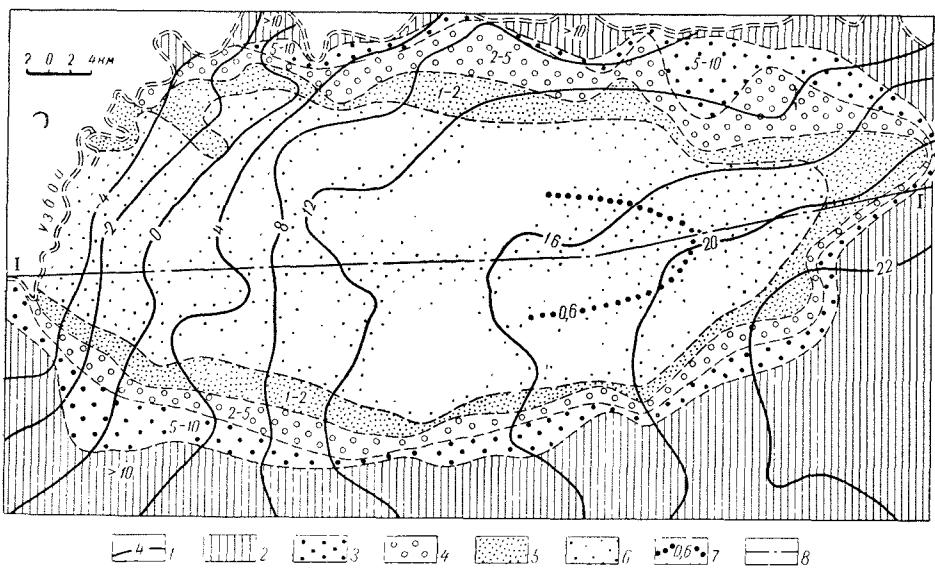


Рис. 6.1. Схема Яханской линзы в плане (по Н. Г. Шевченко, 1963)

1 — гидроизогипсы; 2—6 — площади распространения вод с минерализацией вблизи их зеркала (g/l): 2 — выше 10; 3 — от 10 до 5; 4 — от 5 до 2; 5 — от 2 до 1; 6 — меньше 1; 7 — граница вод с минерализацией меньше 0,6 g/l ; 8 — линия разреза

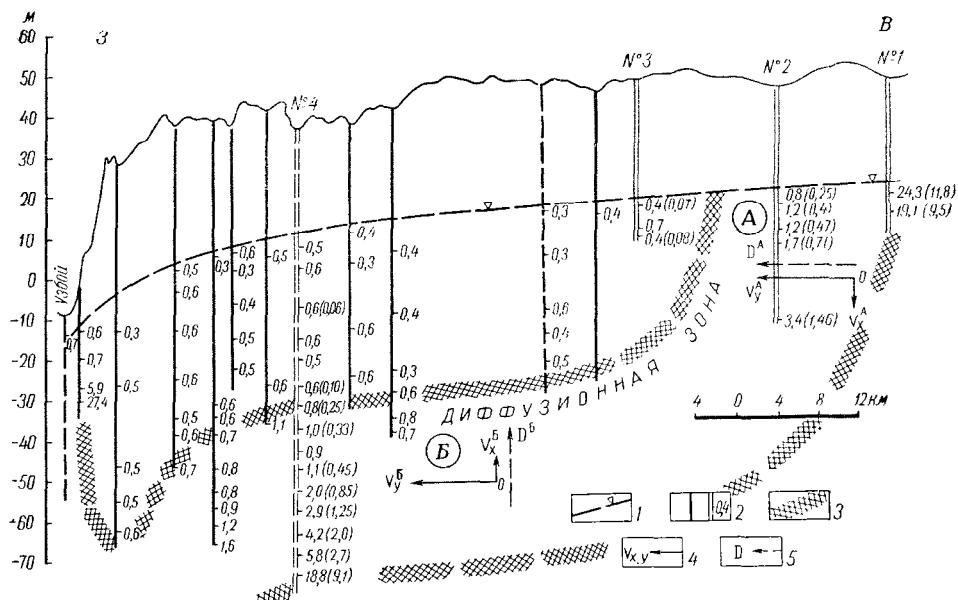


Рис. 6.2. Продольный разрез Яханской линзы (по Н. Г. Шевченко, 1963):

1 — уровень грунтовых вод; 2 — скважины; пунктиром показаны скважины, спроектированные на плоскость разреза; цифры у скважин — соленость воды, g/l ; в скобках — концентрация Cl^- , g/l ; 3 — граница диффузионной зоны; 4 — компоненты вектора скорости фильтрации грунтовых вод; 5 — основные направления диффузии хлористого натрия

которого вертикальная слагающая вектора скорости фильтрации вод v_x^B очень мала даже в изотропной пористой среде, а в рассматриваемом случае она еще меньше вследствие литологической стратификации аллювиальных отложений, обуславливающей существенное снижение проницаемости в вертикальном направлении. Реальное значение здесь имеет только фильтрация в направлении вектора v_y^B , т. е. в направлении существенно удаленных дрен Каракумского потока.

В области А вектор диффузационного потока вещества D^A и главный вектор скорости фильтрации v_y^A имеют одно и то же направление, вследствие чего в этой области линзы перенос растворенного вещества должен осуществляться по механизму фильтрационной диффузии.

В области Б, где вектор диффузационного потока вещества D^B и главный вектор скорости фильтрации v_y^B взаимно перпендикулярны и, следовательно, независимы, а фильтрационный перенос снизу вверх по



Рис. 6.3. Схема диффузационной зоны Ясханской линзы:
а — в продольном разрезе; б — в поперечном разрезе; черное — диффузационная зона

малости вектора v_x^B близок к нулю, должна преобладать молекулярная диффузия.

Отсюда следует, что резкое различие мощности диффузационной зоны в донной части линзы и вблизи ее водного зеркала можно объяснить только тем, что в первом случае диффузационная зона обязана своим происхождением процессам молекулярной диффузии, а во втором — процессам фильтрационной диффузии.

Этот вывод позволяет подойти к решению сформулированной выше задачи.

Диффузионный перенос хлористого натрия в области Б (по оси OY) можно описать посредством уравнения одномерной молекулярной диффузии Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (\text{см. 1.7})$$

а в области А (по оси OY) — посредством уравнения одномерной конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial y}. \quad (\text{см. 5.10})$$

В этих уравнениях c — концентрация хлористого натрия во время τ на расстоянии x и y соответственно от границы пресных и соленых вод по осям OX и OY ; τ — время от начального момента; D — коэффициент молекулярной диффузии хлористого натрия в пористых средах; D_L — истинный коэффициент фильтрационной диффузии хлористого натрия; v — средняя истинная скорость фильтрации по оси OY .

Как известно, эти уравнения характеризуют распределение концентрации хлористого натрия в диффузионной зоне в зависимости от координат и времени. Если расчеты производить по данным, снимаемым с профилей 1—1 (см. рис. 6.2) и (см. рис. 6.1), то можно ограничиться решением одномерной задачи. При этом поле скорости фильтрации в центральной и восточной частях линзы принимается однородным и не зависящим от времени. Это равнозначно предположению о том, что гидравлический градиент в выбранных для расчета направлениях в про-

цессе формирования линзы оставался постоянным. Предположение не противоречит геологической истории района (Федоров, 1957).

Для начальных и граничных условий, удовлетворяющих рассматриваемой задаче:

$$c = c_0 \text{ при } \tau = 0 \text{ и } 0 < x \leq H, \quad 0 < y \leq L;$$

$$c = c_s \text{ при } x \leq 0, \quad y \leq 0 \text{ и } 0 \leq \tau \leq \infty,$$

решением уравнения (1.7) является функция

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot \tau}} \right), \quad (\text{см. 1.24})$$

а решением уравнения (5.10) функция:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{y - v \cdot \tau}{2\sqrt{D_L \cdot \tau}} \right), \quad (\text{см. 5.19})$$

в которых: c_0 — концентрация хлористого натрия в пресной воде к началу диффузационного процесса; c_s — концентрация хлористого натрия в соленых водах на границе их с пресными водами ($c_s = \text{const}$ при всех значениях τ); $\operatorname{erfc} z$ — интеграл вероятности ошибок, значения которого табулированы; v — истинная скорость линейной фильтрации; $v = \frac{v_\Phi}{m}$ (где m — эффективная пористость, v_Φ — кажущаяся скорость фильтрации); H — мощность слоя пресной воды; L — длина линзы.

В момент времени $\tau = 0$ на поверхности регионального потока соленных грунтовых вод, движущихся со скоростью v , начала формироваться линза пресных вод мощностью H (рис. 6.4, а). За время τ и пресные и соленые воды сместились по потоку на расстояние $s = v \cdot \tau$ (рис. 6.4, б). В этот же период времени образовалась диффузационная зона в донной части линзы мощностью h и у вертикальной границы пресных и соленых вод мощностью l ; h и l фиксируются при изучении линзы в данный момент времени.

Так как в уравнении (5.19) $y - v \cdot \tau = l$, то подстановка в уравнения (1.24) и (5.19) вместо текущих координат их значений h и l дает:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{h}{2\sqrt{D \cdot \tau}} \right); \quad (6.1)$$

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2\sqrt{D_L \cdot \tau}} \right). \quad (6.2)$$

Поскольку диффузационная зона в донной части линзы формируется под действием только молекулярной диффузии хлористого натрия, то появляется возможность определить время τ , прошедшее с начала формирования диффузационной зоны. Для этого нужно решить уравнение (6.1) относительно τ . Все величины, входящие в это уравнение, или известны (c_0, c_s, h), или же могут быть назначены исходя из достаточно правдоподобных посылок (c, D).

В пределах центральной части Ясханской линзы, наименее подверженной влиянию возмущающих факторов, мощность диффузационной зоны в области B варьирует в пределах 40—50 м. В качестве характерной величины можно принять $h = 42$ м (скв. 4).

В этой же части линзы в зоне вод с минерализацией до 0,6 г/л концентрация иона хлора не превышает 0,1 г/л (см. рис. 6.2). Поэтому примем $c_0 = 0,1$ г/л; c_s находится в интервале концентраций хлор-иона 3,0—4,1 г/л, так как в этом интервале кривая сухого остатка вод (7—10 г/л) сливается с осью расстояний (рис. 6.5). Величину c назначим, по возможности, близкой к c_0 , например, в пределах возможной ошибки гидрохимического опробования скважин (допустим $c = 0,105—0,110$ г/л).

Коэффициент молекулярной диффузии D нетрудно определить экспериментально. Однако такие эксперименты с песками каракумской толщи пока не производились. Поэтому его величину оценим по литературным данным. В средах, слагаемых угловатыми кварцевыми зернами с медианным размером 0,48 мм и стеклянными шариками с медианным диаметром 0,2 мм, коэффициент молекулярной диффузии хлористого натрия $D = (6-7) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (табл. 14). Эта величина является, по-видимому, приемлемой оценкой реального значения коэффициента молекулярной диффузии в рассматриваемом примере (пористая

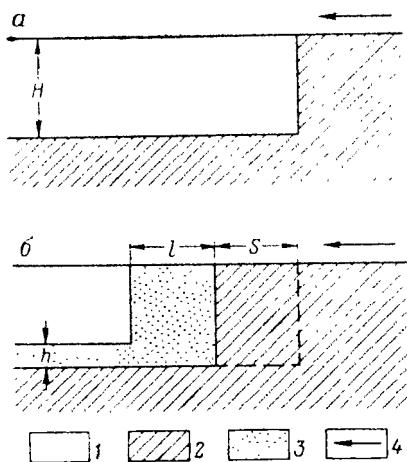


Рис. 6.4. Соотношение вод с малой и большой соленостью:

a — в момент времени $t=0$; *b* — через время t ; 1 — воды с малой соленостью; 2 — воды с большой соленостью; 3 — диффузионная зона; 4 — направление потока грунтовых вод

среда представлена хорошо отмытыми аллювиальными песками с преобладающим размером зерен от 0,1 до 0,25 мм). Примем $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Температура подземных вод в пределах линзы равна 22—23° С.

Подстановка всех этих данных в уравнение (6.1) дает:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{0,11 - 0,10}{4,1 - 0,10} = 0,0025 = \operatorname{erfc} \left(\frac{4,2 \cdot 10^3}{2 \sqrt{6 \cdot 10^{-6} \cdot \tau}} \right).$$

По таблицам интеграла ошибок устанавливается, что

$$4,2 \cdot 10^{-3} / \sqrt{4 \cdot 6 \cdot 10^{-6} \cdot \tau} = 2,15,$$

откуда $\tau = 1,59 \cdot 10^{11} \text{ сек} = 4820 \text{ лет.}$

Проверим надежность вычисленного возраста диффузионной зоны, а следовательно, и нижней части самой линзы, так как обе они начали формироваться в один и тот же момент времени. Для этого графически (рис. 6.6) сопоставим теоретическую кривую распределения концентрации хлор-иона в вертикальном разрезе диффузионной зоны, рассчитанную по уравнению (6.1), с эмпирическими его концентрациями, установленными при опробовании скв. 4. Совпадение кривых оказывается очень хорошим, за исключением интервала 30—40 м, где две имеющиеся

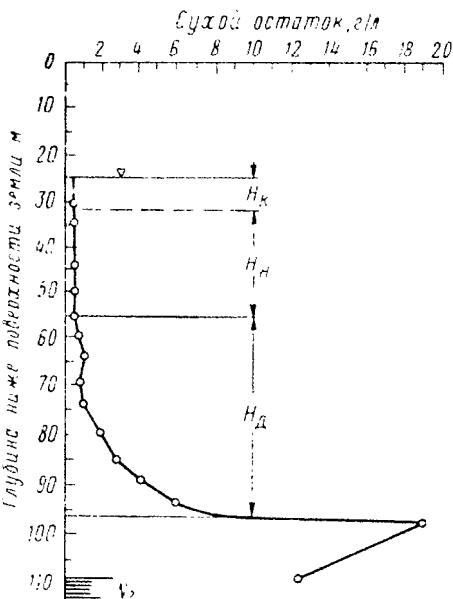


Рис. 6.5. Гидрохимический разрез по скважине в западной части Яшанской линзы (по данным Н. Г. Щевченко, 1963): H_D — мощность диффузионной зоны; H_H — мощность зоны с постоянной минерализацией; H_X — мощность зоны интенсивного стока

эмпирические точки отклоняются от теоретической кривой. Это, по-видимому, можно объяснить ошибками опробования скважины, либо по другим скважинам общая минерализация вод в этих слоях диффузионной зоны несколько ниже, чем в скв. 4. Произведенная проверка одновременно подтверждает, что диффузионная зона в донной части линзы образовалась за счет молекулярной диффузии, использованная при вычислениях, была избрана правильно.

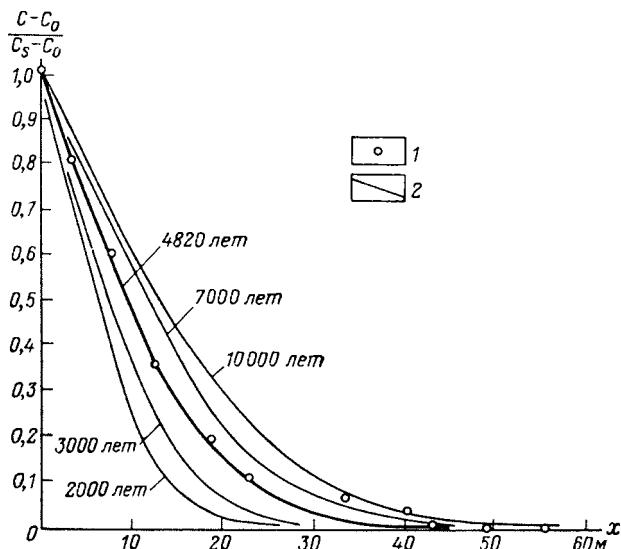


Рис. 6.6. Распределение безразмерной концентрации хлор-ионов в донной части диффузионной зоны Ясханской линзы:

x — расстояние от первоначальной границы между пресными и солеными водами;
1 — эмпирические точки по скв. 4; 2 — теоретические кривые для 2000, 3000, 4820, 7000 и 10000 лет

Достоверность установленного возраста линзы можно оценить иным способом. Н. Г. Шевченко выдвинула и убедительно аргументировала гипотезу о том, что Ясханская линза является реликтовым образованием (сб. «Линзы пресных вод», 1963). Дополнительные доводы в пользу этого предположения были приведены в нашей работе (1965). Если учесть, что обширный шор Кель-Кор, расположенный западнее Ясханской линзы, около 2500—3000 лет назад был морским заливом, в который вливались воды Узбоя (Федоров, 1957), а сток по Узбою происходил по археологическим данным в четвертом — первом тысячелетии до н. э. (Толстов, 1953), то самый верхний и нижний пределы возраста Ясханской линзы определяются соответственно как 6000 и 2500 лет, поскольку наиболее вероятно, что линза представляет собой реликт подруслового потока придельтовой части пра-Амударьи. Совпадение чисел, полученных совершенно различными методами, более чем удовлетворительное.

Определив τ , решим уравнение (6.2) относительно D_L , так как все величины, входящие в это уравнение, известны.

Величину l , изменяющуюся в пределах от 10 до 25 км, примем равной 15 км, выбирая ее на плане (рис. 6.1), по возможности, нормально к направлению гидроизогипс на участке линзы, наиболее удаленном от дрен.

Величины c_s , c_0 и c примем, как и при решении уравнения (6.1), соответственно равными 4,1, 0,10 и 0,11, поскольку начальные и граничные условия в областях А и Б тождественны.

Подстановка всех этих чисел в уравнение (6.2) дает:

$$\frac{0,11 - 0,11}{4,1 - 0,10} = 0,0025 = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{1,5 \cdot 10^6}{2 \sqrt{D_L \cdot 1,59 \cdot 10^{11}}} \right)$$

или

$$0,005 = \operatorname{erfc} \left(\frac{1,5 \cdot 10^6}{2 \sqrt{D_L \cdot 1,59 \cdot 10^{11}}} \right).$$

По таблицам интеграла ошибок устанавливаем, что

$$\frac{1,5 \cdot 10^6}{2 \sqrt{D_L \cdot 1,59 \cdot 10^{11}}} = 2,0,$$

откуда $D_L = 0,886 \text{ см}^2/\text{сек.}$

Исходя из определения понятия фильтрационной диффузии, можно записать, что в общем случае эффективный коэффициент фильтрационной диффузии:

$$D_L = D_k + D, \quad (6.3)$$

где D_k — коэффициент, характеризующий перенос растворенного вещества под влиянием массового потока жидкости, а D — коэффициент молекулярной диффузии.

Подставляя в уравнение (6.3) числовые данные, убеждаемся, что в области А Ясханской линзы перенос хлористого натрия в диффузационной зоне обусловлен конвективными процессами или, конкретнее, фильтрационным перемещением подземных вод в сторону местной дрены — Узбоя.

В центральной части Ясханской линзы уклон водного зеркала, как и уклон водной поверхности всего Каракумского потока, не превышает 0,0001—0,0002. Коэффициент фильтрации водовмещающей песчаной толщи варьирует в пределах 4—15 м/сутки (в среднем 10 м/сутки). Следовательно, средняя скорость фильтрации грунтовых вод в верхней части линзы приближенно равна $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}/\text{сек}$ ($0,73 \text{ м}/\text{год}$) а средняя истинная скорость

$$v = \frac{v_\Phi}{m} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ см сек} \quad (\text{эффективная пористость } m = 0,2).$$

Таким образом, даже при относительно небольшой скорости фильтрации подземных вод фильтрационная диффузия вызывает формирование диффузационной зоны мощностью до двух и более десятков километров. Необходимое условие — достаточно длительный период времени ее проявления.

В рассматриваемом случае за время около 5 тыс. лет фронт диффузационного потока вещества переместился от первоначальной границы между солеными и пресными водами в области Б в среднем на 42 м, а в области А на 33,4 км. В последнем случае общая величина перемещения фронта слагается из чисто фильтрационного смещения $s = v \cdot \tau \leqslant \leqslant 1,16 \cdot 10^{-5} \cdot 1,59 \cdot 10^{11} = 18,4 \text{ км}$, захватившего и пресные и соленые воды, и из диффузионно-фильтрационного смещения (в среднем равного 15 км).

Установленную величину коэффициента фильтрационной диффузии можно сравнить только с коэффициентами, полученными при экспериментальных лабораторных исследованиях.

Данные этих исследований обобщены в табл. 28 и сведены на рис. 5.7. Из них следует, что установленная величина D_L с лаборатор-

ными величинами D_L не сопоставима, ибо при скорости фильтрации $v < 10^{-2}$ см/сек величина D_L в экспериментальных пористых средах не превышает 10^{-4} см²/сек. Но это, по-видимому, не означает, что определенная по данным о Ясханской линзе величина D_L имеет порядок, не соответствующий действительности. Полевые исследования (правда пока единичные) показывают, что гидродинамическая дисперсия красителей, запускаемых через скважины в водоносные горизонты, может на несколько порядков превышать дисперсию, предсказываемую на основе экспериментальных лабораторных исследований (Theis, 1963).

Покажем, что диффузионная зона в донной части Ясханской линзы обязана своим возникновением главным образом молекулярной диффузии. Для этого обратимся к диффузионному критерию Пекле, определяемому соотношением:

$$Pe = \frac{U_0 L}{D}. \quad (\text{см. 5.7})$$

В качестве характерной скорости U_0 примем истинную среднюю скорость фильтрации v , величина которой в конвективно-диффузионной зоне Ясханской линзы составляет $1,16 \cdot 10^{-5}$ см/сек. За характерный размер L примем мощность диффузионной зоны, которая, как известно, в донной части линзы равна 42 м, а вблизи ее зеркала 15 км. Коэффициенты диффузии соответственно составляют $6 \cdot 10^{-6}$ см²/сек и $8,86 \cdot 10^{-1}$ см²/сек.

Тогда для области А (см. рис. 6.2):

$$Pe_A = \frac{1,16 \cdot 10^{-5} \cdot 1,5 \cdot 10^6}{8,86 \cdot 10^{-1}} = 19,7.$$

Скорость фильтрации в вертикальном направлении неизвестна, как не известно, происходит ли фильтрация в этом направлении. По литературным данным, аллювиальные отложения в гидродинамическом отношении отчетливо стратифицированы (Theis, 1963), вследствие чего скорость фильтрации в этих отложениях уменьшается с глубиной. Проницаемость таких отложений в горизонтальном направлении может превышать их проницаемость в вертикальном направлении в 20 и более раз (Шнеебели, 1964). Это означает, что число Pe при наличии вертикальной фильтрации должно быть значительно меньше вычисленного ранее. Примем его равным единице. Тогда для зоны Б имеем:

$$Pe_B = \frac{v \cdot 4,2 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{-6}} = 1.$$

Отсюда $v = 1,43 \cdot 10^3$ см/сек. Стало быть, получено заведомо недостоверное число. Уменьшение числа Pe в тысячу раз положения не исправляет. По статистическим данным Перкинса и Джонсона (1963), при характеристическом размере $L = d_{50}$ молекулярная диффузия полностью контролирует дисперсию, если критерий $Pe \leq 0,04$. Каракумская толща сложена песком с преобладающим размером зерен 0,10—0,25 мм. Если принять $d_{50} = 0,125$ мм, $D = 6 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, то из соотношения (5.7) следует, что при наличии конвективной составляющей скорость вертикальной фильтрации должна быть не менее $1,92 \cdot 10^{-5}$ см/сек. Это противоречит рассмотренным выше положениям. Поэтому можно сделать вывод, что фильтрация в вертикальном направлении в пределах нижних слоев линзы отсутствует, а донная диффузионная зона сформировалась под влиянием молекулярной диффузии.

Однако из выражения (5.25) следует, что при том взаимном расположении соленых и пресных вод, которое наблюдается в Ясханской линзе, формирование донной диффузионной зоны может быть следствием поперечной фильтрационной диффузии, причинно связанной с горизонтальным движением Каракумского потока грунтовых вод.

Из рис. 6.1 следует, что в направлении, перпендикулярном к направлению фильтрации (взаимное расположение контуров минерализации и гидроизогипс в нижней части рисунка), наблюдаются отчетливо выраженные диффузионные зоны, возникновение которых можно объяснить только поперечной конвективной диффузией. Мощность таких зон достигает 10 км. Из сравнения их предельной мощности с мощностью диффузионной зоны в донной части линзы (40—50 м) нетрудно сделать вывод, что и поперечная конвективная диффузия не оказала влияния на формирование донной зоны. Вероятно, что в этом случае сказывается отмеченная выше гидродинамическая стратификация вод линзы и подстилающего ее грунтового потока, причинно связанная с литологической стратификацией аллювиальных отложений.

Следовательно, высказанное ранее соображение о чисто молекулярно-диффузионном происхождении донной зоны соответствует действительности, а произведенное на его основе вычисление возраста линзы представляется вполне правильным.

Побережье полуострова Флорида, США. Вторжение морских вод в водоносные горизонты, содержащие пресные воды, наблюдается на многих прибрежных участках суши и находится, как правило, в связи с технической деятельностью человека, приводящей к снижению естественного уровня подземных вод. Последнее влечет за собой появление градиентов напора в сторону суши и, как следствие, фильтрационное вторжение морских вод. Перед фронтом внедряющейся морской воды на границе ее с пресными подземными водами формируется конвективно-диффузионная зона. В пределах последней соленость вод закономерно снижается от солености морской воды до солености пресной воды.

Такое вторжение морских вод наблюдается на многих участках побережья США (о. Лог-Айленд, Нью-Йорк; Калифорния; Флорида), Японии, Англии, ФРГ, Голландии, Италии, Марокко, Израиля (Гольдберг, 1966).

Рассмотрим пример — вторжение морской воды в пределах восточной прибрежной полосы п-ва Флориды, США (Гольдберг, 1966; Соорег, 1964; Kohout, 1964; Rader, 1955).

В морфологическом отношении п-ов Флорида представляет собой плоскую равнину с абсолютными отметками до 100 м. Восточный берег приподнят, западный опущен. На поверхности полуострова развиты морские (главным образом карбонатные) породы третичного возраста, местами прикрытые рыхлыми морскими и речными накоплениями более позднего возраста. Под третичными отложениями залегают меловые отложения. В продольном направлении по всему полуострову протягивается погребенный полуостровной свод Флориды, разграничитывающий артезианские бассейны побережья Мексиканского залива от бассейнов Атлантического побережья. Годовая сумма осадков достигает 1200—1400 мм. Реки небольшие по протяженности, но полноводные. Много озер и болот, особенно в юго-западной части полуострова.

В пределах полуострова развиты грунтовые и напорные воды. Первые приурочены к водоносному горизонту Бискейн, сложенному каверпозными известняками и известковистыми песчаниками. Подстилается горизонт водоупорным слоем глин и мергелей, который залегает на глубине от нуля (поверхность земли) до 30 м ниже уровня моря и имеет мощность свыше 240 м. Водоносный горизонт полого падает на восток, имея наибольшую мощность до 60 м. Он питается за счет атмосферных осадков, воды его разгружаются на побережье океана.

Соотношение пресных грунтовых вод и воды Атлантического океана показано на рис. 6.7, составленном Купером (Соорег, 1964) по данным специального бурения на площади Катлер (около 20 км к югу от Майами). Последнее проводилось для отбора проб воды и измерения

напоров. Обсадные трубы опускались до забоя скважин. В пресных водах вдали от берега содержится 16 мг/л хлора, в морской ~19 000 мг/л. Мощность диффузационной зоны, в пределах которой содержание хлора меняется от ~1000 до 18 500 мг/л (рис. 6.7), при ис-

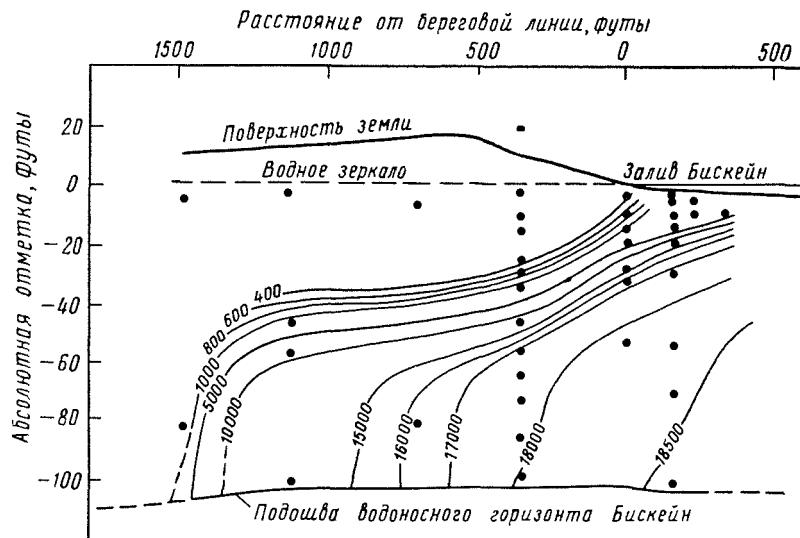


Рис. 6.7. Разрез площади Катлер (район Майами, Флорида), показывающий диффузционную зону на 8 сентября 1958 г. (по Н. Н. Cooper, 1964):

точки — положение забоя скважин; линии — изохлоры, мг/л

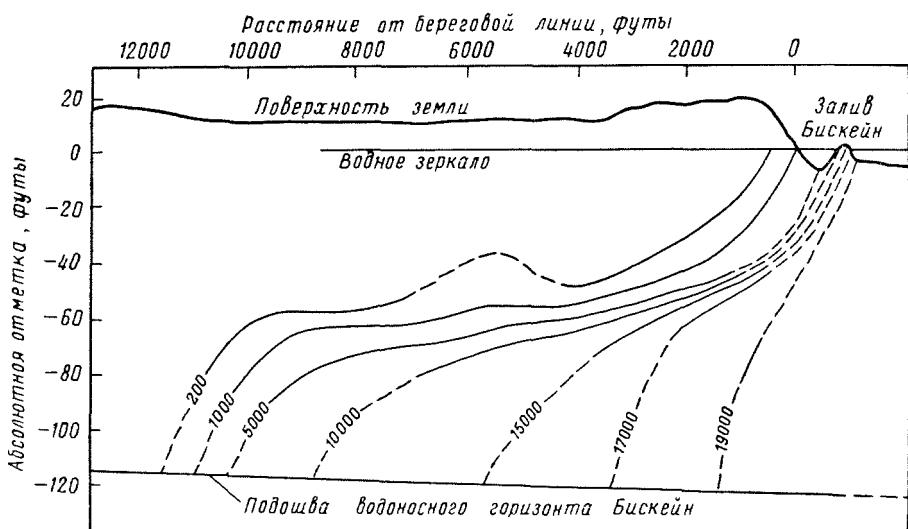


Рис. 6.8. Поперечное сечение через площадь Сильвер-Блаф (близи Майами, Флорида), показывающее зону диффузии на 2 ноября 1954 г. (по F. A. Kohout, 1954): линии — изохлоры, мг/л

числении ее по подошве горизонта Бискейн составляет около 600 м. Она соответствует динамическому равновесию пресных и морских вод в естественных условиях.

На других участках побережья мощность диффузационной зоны характеризуется значительно большими числами. На участке Сильвер-Блаф (6,5 км южнее Майами) она превышает 3,5 км (рис. 6.8). При-

чина увеличения мощности заключается в том, что на этом участке в зимне-весенний период уровень грунтовых вод находится ниже уровня моря (Kohout, 1964).

В подавляющем большинстве случаев увеличение мощности зоны с переменной соленостью связано с вторжением морских вод в горизонт Бискейн в связи с деятельностью человека. В 1910—1918 гг. и в 1925—1927 гг. вдоль побережья были предприняты большие ирригационные работы с целью осушения обширных массивов заболоченных плодородных земель. Уровень грунтовых вод подвергся значительному снижению, создались условия для продвижения морской воды в глубь суши. До 1942 г. в районе Майами скорость продвижения фронта соленых вод составляла около 70 м в год, а в засушливые 1942—1944 гг. около 270 м в год. Наиболее интенсивно морские воды вторгаются по руслам рек и каналов. Сооружение в канале Майами плотины, поддерживающей уровень пресных вод на 0,75 м выше уровня моря, сразу же повлекло за собой оттеснение соленых вод пресными в сторону моря.

Очевидно, что формирование зоны с переменной соленостью, связанное с продвижением морских вод по водоносному горизонту, идет по конвективно-диффузационной кинетике, а сама зона имеет конвективно-диффузационное происхождение. К сожалению, литературные данные не позволяют вычислить коэффициент конвективной диффузии.

Рассмотренный пример является типичным для морских побережий. Он показывает, что в естественных условиях существует динамическое равновесие пресных подземных и соленых морских вод, на границе которых всегда существует диффузационная зона. Мощность последней зависит в первую очередь от скорости и глубины разгрузки пресных вод под уровнем моря. Она тем больше, чем меньше скорость разгрузки подземных вод, но в общем случае не превышает десятки, сотни или тысячи метров. Если скорость разгрузки велика, то морская вода в водоносные горизонты не проникает. В благоприятных условиях вдали от берега формируются мощные субаквальные очаги разгрузки пресных пластовых вод (залив Карпентария, Северная Австралия).

Вторжение морской воды начинается по установлении градиента напора в сторону суши. Оно имеет характер конвективной диффузии с вытеснением пресных подземных вод морской водой. Скорость вытеснения и определяемая ею мощность конвективно-диффузационной зоны зависят от величины уклона водной поверхности.

Если допустить, что уклон водной поверхности от моря в глубь суши существует геологически длительное время (гипотетичность такого допущения очевидна), то появляется возможность оценить в первом приближении роль молекулярной и фильтрационной диффузии в переносе и рассеянии в подземных водах минерального вещества в геологические отрезки времени. Примем коэффициент молекулярной диффузии D равным 10^{-6} см²/сек², а коэффициент фильтрационной диффузии D_L равным 10^{-1} см²/см. Вычислим с помощью уравнений (1.24) и (5.19) мощность диффузационной зоны, сформировавшейся в период времени, равный, например, длительности четвертичного (1 млн. лет), кайнозойского (65 млн. лет) и мезокайнозойского (195 млн. лет) периодов, под влиянием молекулярной и фильтрационной диффузии. Результаты вычислений представлены в табл. 31.

Эти данные, несмотря на их сугубо приближенный и абстрактный характер, указывают, что при наличии благоприятных геолого-гидро-геологических условий фильтрационная диффузия может играть исключительно большую роль в перемещении минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов. Масштабы этого перемещения по сравнению с молекулярно-диффузионным переносом очень велики. Однако реальность геологически длительных региональных про-

Таблица 31

Характер процесса	Длительность процесса, млн. лет		
	1	65	195
Мощность диффузионной зоны, км			
Молекулярная диффузия	0,24	1,94	3,36
Фильтрационная диффузия	76	614	1070

цессов фильтрационной диффузии по рассматриваемой схеме, в отличие от процессов молекулярной диффузии, весьма проблематична.

Проблема эпигенетических ископаемых подземных вод. В гидрологических и геохимических работах нередко можно встретить указания на наличие в недрах седиментационных бассейнов соленых пластовых вод, образовавшихся за счет инфильтрации и захоронения морских вод в эпохи трансгрессий*. Эти воды, в отличие от сингенетических ископаемых морских вод, должны заполнять пустоты осадочных формаций, сформировавшихся в предшествующие трансгрессиям этапы геологической истории бассейнов. Формации, которые по генезису могут быть морскими или континентальными, выступают при этом в роли готовых коллекторов морских вод.

Сторонники этой концепции не рассматривают механизм проникновения вод трансгрессирующих морей в такие формации, а между тем такое рассмотрение ставит под сомнение или чрезвычайно ограничивает возможность существования пластовых вод такого типа.

Прежде всего отметим, что, когда трансгрессия моря происходит на участках суши, сложенных осадочными формациями, то все пустоты последних, по крайней мере на уровне и ниже уровня моря, заполнены водами континентального происхождения. Об этом свидетельствует современная структура скоплений поверхностных и подземных вод вдоль морских побережий. В геологическом прошлом моря также всегда были базисами стока речных вод, а речные долины — базисами стока грунтовых вод разделяющих их водоразделов.

Следовательно, наступающие на сушу в эпохи трансгрессий морские воды могут проникнуть в осадочные формации, всегда содержащие безнапорные или напорные воды, только при том условии, что структурно-литологическая и гидродинамическая обстановка на затапливаемых морем участках благоприятствует их фильтрации в глубь водоносных горизонтов. Дальнейшее их продвижение в последних должно происходить по механизму конвективной диффузии с вытеснением более минерализованной воды менее минерализованной (первая модель).

При внедрении морских вод в самые верхние водоносные горизонты, содержащие пресные грунтовые воды, последние полностью будут замещены морскими водами на участках, затапливаемых морем, а в узкой прибрежной полосе будет формироваться конвективно-диффузионная зона ограниченной мощности (сотни и тысячи метров), протягивающаяся приблизительно параллельно береговой линии. Если водоупорное ложе грунтовых вод фильтрационно непроницаемо, то проникновение морских вод в более глубокие горизонты будет идти только по механизму молекулярной диффузии.

Внедрение же морских вод в водоносные горизонты, содержащие пресные напорные воды, может происходить в эпохи трансгрессий,

* Например, такой генезис имеют, по И. К. Зайцеву (1958), глубокие пластовые воды Западно-Сибирского артезианского бассейна.

когда водоносные горизонты имеют гидравлическую связь с водой моря, а градиенты напора обращены в сторону суши. Если последние обращены в сторону моря, то пресные воды будут разгружаться на дне моря (например, залив Карпентария, Австралия), а если их разгрузка невозможна, то они могут далеко распространяться под морскими акваториями, не подвергаясь засолению по механизму фильтрационной диффузии.

Справедливость этого положения может быть показана на примере Атлантического побережья США, где в последние годы были пробурены скважины на берегу и в океане. Общая структура материкового склона и шельфа вдоль этого побережья определилась в конце мелового периода в результате процессов складкообразования и сбросовых дислокаций (Эмери, 1966). В третичное время происходило постепенное и неравномерное погружение шельфа, сопровождающееся формированием преимущественно терригенных осадков мощностью от 300 до 600 м. Одновременно шло осадкообразование на материковом склоне и на дне океана, но в меньших масштабах. В четвертичное время третичные шельфовые осадки местами были размыты, а на шельфе формировались песчаные накопления. В местах размыва в пределах внутренней части шельфа и в средней части материкового склона обнажаются дотретичные осадки.

Бурением на шельфе и на материковом склоне восточного побережья Флориды установлено, что в толще морских осадков третичного возраста под поверхностью дна Атлантического океана на расстоянии до 100 км * от берега залегают пресные пластовые воды, которые приурочены к водоносным горизонтам, являющимся, вероятно, продолжением водоносных пластов суши (Мангейм, 1966).

В северной части Атлантического побережья бурением в устье реки Делавар и в открытом море установлено, что в 37 км от берега распространены почти пресные напорные воды с гидростатическим напором +9,1 м над уровнем моря, а фронт соленых напорных вод находится примерно в 80 км от берега (Corwin and Bradley, 1966).

Вдоль этого же побережья на прибрежных равнинах Лонг-Айленда, Нью-Джерси, Делавара и Мериленда плейстоценовые и верхние горизонты подстилающих их миоценовых отложений заключают соленые воды с концентрацией хлор-ионов до 13,91 г/л. К нижележащим миоценовым отложениям приурочено два водоносных горизонта, содержащих пресные воды (концентрация хлор-ионов менее 700 мг/л). Более глубокие горизонты заключают соленые воды с концентрацией хлор-ионов более 1000 мг/л (Upson, 1966).

Чередование в разрезе прибрежной равнины пресных и соленых подземных вод является следствием различия их напоров, обусловленного разницей в отметках их областей питания и дренирования. Граница пресных и соленых подземных вод в водоносных горизонтах разного возраста находится в разном положении относительно береговой линии: она тем дальше от берега моря, чем моложе водовмещающие породы.

Отмеченные выше условия проникновения морских вод в межпластовые водоносные горизонты в региональном плане никогда в настоящее время не наблюдаются и нет оснований полагать, что они были в геологическом прошлом: на платформах трансгрессии моря всегда происходят со стороны, противоположной или удаленной от областей сноса, которые располагаются на относительно повышенных отметках и в гидрогеологическом отношении являются областями питания подземных вод.

* На таком расстоянии находится самая удаленная от берега скважина; глубина моря в месте ее бурения составляет около 500 м.

Например, на Каракумской эпигерцинской платформе такими геологически длительно существовавшими областями сноса являлись Чаткало-Кураминский и Туркестано-Гиссаро-Алайский мегантиклиории, на Западно-Сибирской эпигерцинской платформе — герцинские, каледонские и байкальские структуры Урала и Центрального Казахстана, на Русской платформе — Балтийский и Украинский щиты.

Из всего сказанного следует, что эпигенетические ископаемые воды могут формироваться только в поверхностной, относительно маломощной толще отложений, содержащей грунтовые воды. Их региональное распространение в водоносных горизонтах, которые в эпохи трансгрессий заключали напорные воды, представляется маловероятным, если учесть возможный механизм проникновения морских вод в такие горизонты.

Значение конвективно-диффузационных процессов рассматриваемого вида в формировании гидрохимической структуры седиментационных бассейнов несомненно, однако масштабы и формы их проявления могут быть очень различными в зависимости от геолого-исторических и гидродинамических особенностей развития бассейнов. Выявление их роли лучше всего делать применительно к конкретным бассейнам.

Вытеснение соленых пластовых вод пресными. Процессы вытеснения соленых пластовых вод пресными развиваются при изменении краевых условий существования пластовых систем седиментационных бассейнов. Такие изменения могут быть следствием: а) эпейрогенических движений, сопровождающихся регрессией моря и созданием областей инфильтрационного питания пластовых вод; б) пространственно ограниченных тектонических движений в пределах седиментационных бассейнов, также сопровождающихся созданием областей инфильтрационного питания пластовых вод.

И в первом, и во втором случае будет происходить замещение соленых вод пресными с формированием на границе вод с разной соленостью фильтрационно-диффузационных зон. Процессы такого рода наблюдаются во многих бассейнах земного шара. Они пространственно локализованы вдоль современных областей питания пластовых подземных вод. Естественно, что основные области их проявления приурочены к кайнозойским бассейнам, в чехле которых развиты морские осадки, содержащие седиментационные воды морского генезиса. Континентальный этап развития таких бассейнов начался относительно недавно, поэтому в благоприятных условиях седиментационные воды еще сохраняются в разрезе бассейнов как в глинистых, так и в водоносных породах. В некоторых бассейнах соленые пластовые воды могли образоваться за счет диффузационного выщелачивания и рассеяния вещества галогенных формаций в период времени, предшествующий тектоническим движениям.

Механизм замещения соленых вод пресными принципиально не отличается от механизма замещения пресных вод солеными. Это очевидно из теоретической зависимости, характеризующей процессы фильтрационного вытеснения (уравнение 5.19), и результатов экспериментальных исследований Рачинского и его сотрудников (1962).

Вторая модель

В большинстве бассейнов земного шара распространены галогенные формации. Породы этих формаций, в отличие от пород всех других формаций, характеризуются хорошей или относительно хорошей растворимостью в воде. Хорошо растворимыми являются хлоридные породы, относительно хорошо растворимыми — сульфатные.

Растворение тех и других пород в воде происходит по диффузионной кинетике, так же как и рассеяние растворяющегося вещества в под-

земных водах. Рассмотрим особенности процессов рассеяния в ламинарных потоках подземных вод, омывающих галогенные формации.

Задача сводится к тому, чтобы: а) выяснить характер распределения минерального вещества галогенных формаций в вертикальном разрезе ламинарных потоков подземных вод; б) оценить влияние скорости фильтрации на мощность зоны диффузионного рассеяния растворяющегося минерального вещества.

Обе задачи рассмотрим на основе упрощенной математической модели процесса с учетом сделанных при ее изложении ограничительных предположений. В соответствии с этой моделью распределение концен-

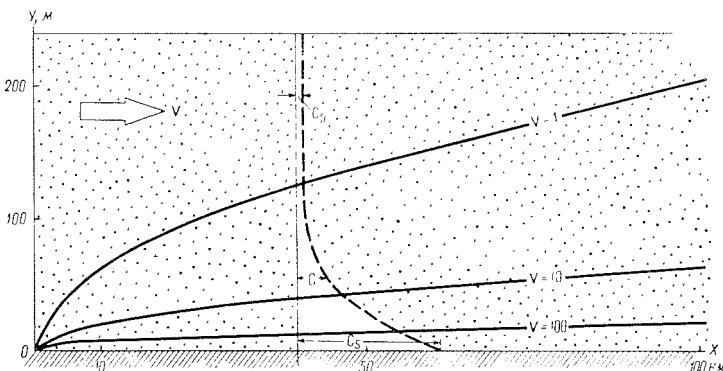


Рис. 6.9. Зависимость мощности диффузионной зоны от скорости и пути фильтрации:

пунктир — распределение концентрации в вертикальном разрезе потока;
 v — скорость фильтрации, $\text{м}/\text{год}$

трации растворяющегося вещества в ламинарном потоке описывается уравнением:

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2 \sqrt{D \cdot \frac{x}{v}}} \right). \quad (\text{см. 5.28})$$

Нетрудно заметить, что отношение $\frac{x}{v}$ под знаком квадратного корня имеет размерность времени, а уравнение (5.28) подобно уравнению (1.24), описывающему распределение диффундирующей соли в неподвижной водной фазе. Однако есть и разница. Уравнение (1.24) характеризует неустановившийся процесс диффузии, в ходе которого мощность диффузионной зоны непрерывно нарастает со временем во всей системе. Уравнение (5.28) описывает установившийся процесс диффузии, причем со временем мощность диффузионной зоны в каждом фиксированном сечении системы не меняется, непрерывно возрастая по мере увеличения пути фильтрации.

Так как по условиям $v = \text{const}$ во всей системе и во времени, то в каждом фиксированном сечении распределение концентрации по вертикали характеризуется той же функцией и тем же графиком (см. рис. 4.1), что и при диффузии в неподвижной водной фазе. Это означает, что только по наблюдаемому распределению концентрации в диффузионной зоне невозможно решить вопрос о том, происходило ли рассеяние в неподвижной или движущейся водной фазе.

Влияние скорости фильтрации на мощность зоны диффузионного рассеяния минерального вещества в подземных водах можно оценить на конкретном числовом примере.

На рис. 6.9 показана водоносная пористая толща, залегающая на пласте каменной соли. Коэффициент молекулярной диффузии хлори-

стого натрия в водной фазе пористой толщи примем равным $6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (число характерно для рыхлых песчаных сред) и независящим от концентрации. Растворимость хлористого натрия пусть равна $0,36 \text{ г/мл}$ ($t=20^\circ \text{ С}$). Первоначальное содержание хлористого натрия в движущейся водной фазе для простоты вычислений принимается пренебрежимо малым.

Выясним положение верхней границы диффузионной зоны вдоль оси x , приняв за начало координат начало слоя каменной соли. В качестве границы зоны изберем линию, во всех точках которой отношение $\frac{c}{c_s} = 0,001$ (при $c_s = 360 \text{ г/л}$ и $c \approx 0,4 \text{ г/л}$). Результаты вычислений для произвольно выбранных скоростей фильтрации $v_1 = 1 \text{ м/год}$, $v_2 = 10 \text{ м/год}$ и $v_3 = 100 \text{ м/год}$ нанесем на рис. 6.9.

Из рисунка следует, что мощность зоны диффузионного рассеяния растворяющегося вещества зависит, во-первых, от длины пути фильтрации и, во-вторых, от скорости фильтрации водной фазы. Первая зависимость выражена тем отчетливее, чем меньше скорость фильтрации, что указывает на снижение роли фильтрационного (массового) переноса вещества по мере снижения скорости фильтрации.

Еще более отчетливо зависимость массового переноса вещества в потоке жидкости от скорости ее фильтрации проявляется на мощности зоны диффузионного рассеяния. Из уравнения (5.28) следует, что при $v \rightarrow \infty$ диффузионная зона вообще не формируется, а при больших скоростях ($v > 100 \text{ м/год}$) имеет незначительную мощность. Однако такие величины v пластовым водам в общем случае не свойственны. По имеющимся в настоящее время оценкам, полученным на основе балансовых и гидродинамических исследований, скорость фильтрации пластовых вод даже в зоне активного водообмена не превышает в естественных условиях $5\text{--}10 \text{ м/год}$. Числа эти в последние годы были подтверждены наблюдениями за распространением в пластовых водах природных изотопов (трития, углерода-14). Так, например, скорость движения пластовых вод в главном водоносном горизонте Флориды, установленная по распространению C-14 в этих водах на расстоянии 137 км по потоку, оказалась равной 7 м/год или $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$ (Hanshaw, Back and Rubin, 1965).

Ниже зоны активного водообмена скорости фильтрации пластовых вод резко снижаются, имея значения существенно ниже 1 м/год . Это означает, что верхняя граница диффузионной зоны в реальных седиментационных бассейнах в достаточно простых геолого-гидрогеологических условиях должна иметь очертания, свойственные кривой $v = 1 \text{ м/год}$ на рис. 6.9. В качестве подтверждения этого вывода приведем пример.

В южной половине Подмосковного артезианского бассейна на до-палеозойских и нижнепалеозойских формациях (архей—ордовик) залегает мощная толща девонских отложений, в разрезе которых широким распространением пользуются галогенные образования. Они представлены как хлоридными, так и сульфатными породами, причем последние распространены значительно шире как по площади бассейна, так и в стратиграфическом разрезе отложений девона. Хлоридные породы вскрыты скважинами пока только в районе Зубцов—Серпухов—Тула, где они приурочены к морсовским слоям эйфельского яруса среднего девона. Возможно, что каменная соль этого же возраста развита и севернее Москвы, в Северо-Двинском бассейне, но площади ее распространения здесь пока не оконтурены.

На рис. 6.10 показан меридиональный разрез Подмосковского бассейна от Плавска на юге до Любима на севере, т. е. в направлении от области питания бассейна (Воронежский кристаллический массив) к мультовой части Московской синеклизы. Общее направление движе-

ния пластовых вод совпадает с направлением разреза. На разрезе показано положение нижней границы пресных пластовых вод (соленость $<1 \text{ г/л}$ и линии, соединяющей точки с соленостью воды 50 г/л («Гидрогеология СССР», т. I, 1966).

Нетрудно заметить, что последняя линия (как и любая линия равных концентраций, интерполированная между концентрациями 1 и 50 г/л) ограничивает диффузионную зону, по строению подобную теоретической диффузионной зоне, ограниченной на рис. 6.9 линией скорости фильтрации $v=1 \text{ м/год}$. Рисунки 6.9 и 6.10 составлены в разных масштабах, поэтому число 1 м/год является случайным и не может служить основой для каких-либо выводов о скорости фильтрации пласто-

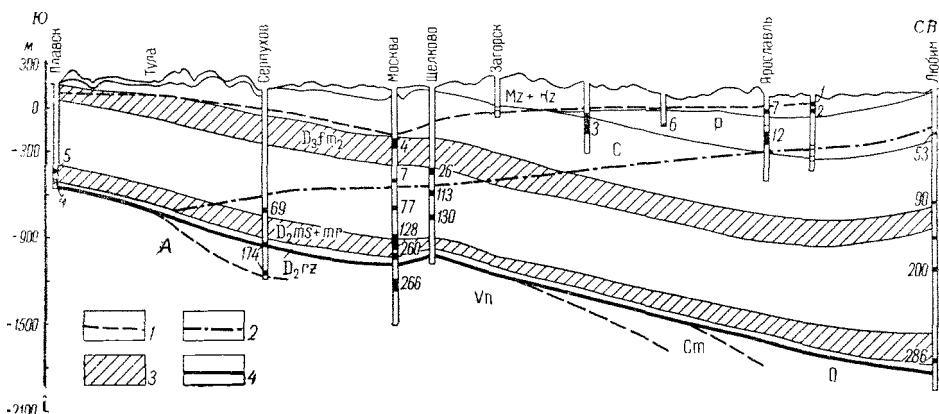


Рис. 6.10. Распределение солености пластовых вод в вертикальном разрезе Подмосковного бассейна (по «Гидрогеологии СССР», т. I, 1966, с упрощениями):

1 — нижняя граница пресных вод (соленость менее 1 г/л); 2 — изолинии солености 50 г/л ; цифры у скважин — соленость воды, г/л ; 3 — галогенная формация; 4 — подошва девонских отложений.

вых вод в Подмосковном бассейне. Важно отметить, что структура диффузионных зон на обоих рисунках аналогична. Это может служить указанием на то, что зона с переменной соленостью в Подмосковном бассейне образовалась за счет геологически длительного диффузионного выщелачивания и рассеяния в ламинарном фильтрационном потоке каменной соли морсовых слоев. На рис. 6.10 линия солености 50 г/л начинается в районе Тулы, где вскрыты, вероятно, самые южные залежи каменной соли. Но источником хлористого натрия в подземных водах может быть не только каменная соль, но и гипсово-ангидритовые породы, которые прослеживаются еще дальше на юг до района Плавска и южнее. Их широкое развитие в более поздних девонских отложениях (главным образом фаменского яруса) сдвигает начало диффузионной зоны к югу от Тулы, так что нижняя граница пресных пластовых вод, положение которой в общем соответствует теоретическим кривым, начинается за пределами разреза — в районе самого южного залегания сульфатных пород.

Если принять, что формирование диффузионной зоны началось в конце девона, т. е. примерно 350 млн. лет назад, и происходило в не-подвижной водной фазе вне влияния других сил и полей, то при величине $D=2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ * мощность диффузионной зоны, определяемая в пределах концентраций, свойственных галогенной толще ($\sim 260 \text{ г/л}$), и концентраций 50 г/л , составляла бы $2-3,5 \text{ км}$. На рис. 6.10 наибольшая мощность зоны наблюдается в мульде Московской синеклизы

* В разрезе бассейна содержатся толщи глинистых пород, которые имеют коэффициент диффузии меньший, чем рыхлые пески ($1-4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ вместо $6-8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$).

(р-н Любима), где она достигает 1,6 км. Числа очень близки. В чем причина? По формуле (5.28) устанавливаем, что мощности 1,6 км соответствует скорость фильтрации $v < 1$ см/год. Это означает, что в центральной части синеклизы массовый поток на распределение солености практически уже не влияет, так как фильтрационное движение пластовых вод здесь снижается до пренебрежимо малой величины под действием в первую очередь неводоносных формаций. Причина близости вычисленной и наблюденной мощности зоны очевидна.

Клинообразная в первом приближении структура диффузационной зоны с острием, обращенным к областям питания подземных вод, наблюдается и в других бассейнах, в пределах которых развиты галоген-

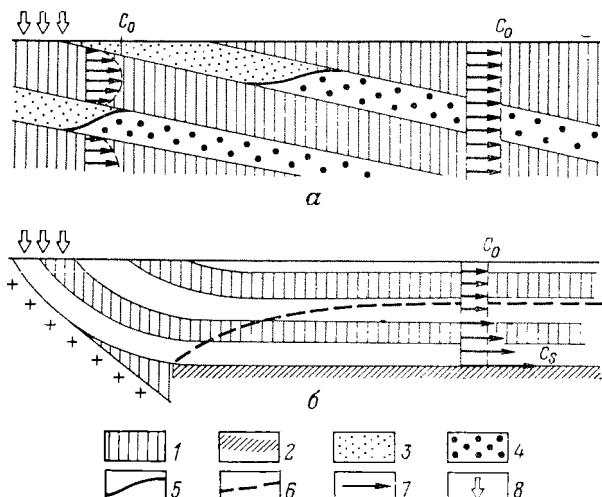


Рис. 6.11. Схема формирования зон с переменной соленостью пластовых вод:

a — по механизму фильтрационного вытеснения; *b* — по механизму диффузационного рассеяния в фильтрационных комплексах пород; 1 — водонепроницаемые комплексы пород; 2 — галогенная формация; 3 — вытесняющие воды; 4 — вытесняемые воды; 5 — распределение концентрации в зоне с переменной соленостью; 6 — граница диффузационной зоны; 7 — распределение солености в вертикальном разрезе; 8 — область питания пластовых вод; c_0 — соленость до начала процесса; c_n — соленость на кровле галогенной формации

ные формации и надсолевые потоки пластовых вод. Ее можно обнаружить и в самых древних седиментационных бассейнах (например, Ангаро-Ленский бассейн) и в наиболее молодых (например, Ферганской впадине).

Структура эта подтверждает сделанный выше теоретический вывод о роли фильтрационного движения пластовых вод в формировании диффузационной зоны. Но на примере Подмосковного бассейна можно сделать и другое обобщение, вероятно, справедливое в отношении большинства бассейнов: значение фильтрационных потоков пластовых вод в рассеянии минерального вещества галогенных формаций убывает по мере удаления от краевых зон бассейнов, становясь минимальным в их наиболее погруженных частях. В последних рассеяние происходит главным образом по механизму молекулярной диффузии в почти неподвижной водной фазе.

В чем заключается различие между рассеянием минерального вещества по первой и второй геологическим моделям?

В первом случае происходит вытеснение более минерализованными пластовыми водами менее минерализованных вод, или наоборот; соленость вытесняемых вод к началу процесса вытеснения должна быть более или менее однородной. Во втором случае пресный или относительно слабоминерализованный региональный поток подземных вод подвергается геологически длительному засолению за счет диффузационного массопереноса минерального вещества галогенных формаций. Соленость вод непрерывно возрастает во времени.

Оба процесса должны иметь различное отражение в гидрогеологической структуре седиментационных бассейнов. В первом случае зоны

переменной солености будут формироваться только в водоносных комплексах, а их удаление от областей питания (вторжения) будет зависеть от скорости фильтрации, с одной стороны, и от длительности времени, прошедшего с начала вторжения, с другой стороны. Соленость поровых вод водоупорных комплексов будет изменяться более медленно (по механизму диффузационного обессоливания) и в большей или меньшей степени будет отражать химический облик вод, находящихся в отложениях до начала вторжения вытесняющих вод. При этажном залегании водоносных комплексов мощности зон переменной солености и их удаление от областей питания могут существенно варьировать в зависимости от гидродинамических условий. Схематическое формирование таких зон показано на рис. 6.11, а. В природных обстановках их можно обнаружить преимущественно в геологически молодых бассейнах. В качестве примера последних можно назвать Предкавказский бассейн, в пределах которого наблюдается вторжение пресных вод в полузамкнутые водопроницаемые формации, залегающие в толще майкопских глинистых пород. От области питания эти зоны находятся достаточно близко вследствие геологической молодости майкопской толщи и очень малой скорости фильтрации пластовых вод.

Во втором случае зоны с переменной соленостью должны формироваться в региональном плане, пропицивая как водоносные, так и водоупорные комплексы пород. Соленость вод в вертикальном разрезе будет закономерно меняться от максимальной величины у поверхности галогенных формаций до минимальной величины у верхней границы зоны. Во времени, прошедшего с начала формирования зоны, и от скорости фильтрации надсолевых фильтрационных потоков. При достаточной длительности времени мощность зоны может быть очень значительной (тысячи метров), а соленость воды в ее пределах не будет находиться в какой-либо связи с литолого-формационным составом водовмещающих пород: пресноводные отложения, как и морские, могут заключать рассолы и соленые воды любой концентрации.

Схема формирования таких зон показана на рис. 6.11, б. На схеме отчетливо видно, что верхняя граница диффузационной зоны пересекает под некоторым углом водоупорные и водоносные комплексы пород различного возраста. Ее положение не зависит от стратиграфических и лито-

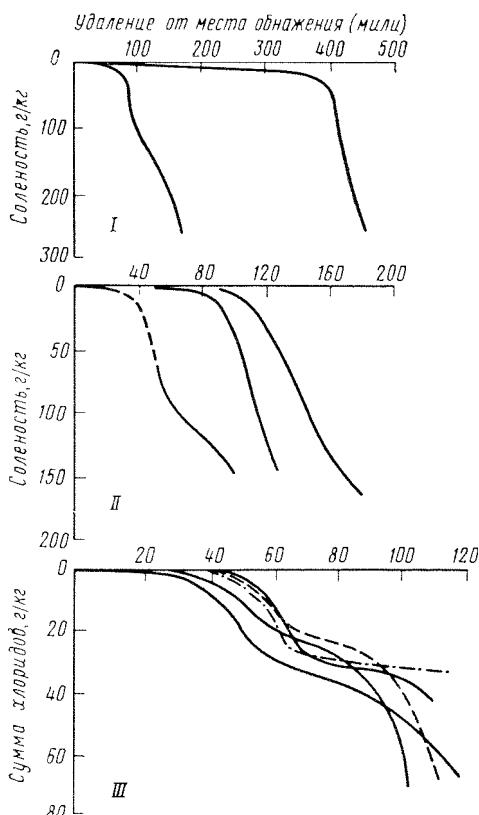


Рис. 6.12. Зависимость концентрации пластовых рассолов от расстояния до места обнажения водоносного комплекса в области питания (по J. D. Bredehoeft и др., 1963)

Бассейны:

I — Мид-Континент (комплексы ордовикского возраста); II — Иллинский (ордовикский, силуро-девонский и нижнекаменноугольный комплексы); III — Гальф-Кост (верхнемеловой комплекс)

Мощность последней будет зависеть от времени, прошедшего с начала формирования зоны, и от скорости фильтрации надсолевых фильтрационных потоков. При достаточной длительности времени мощность зоны может быть очень значительной (тысячи метров), а соленость воды в ее пределах не будет находиться в какой-либо связи с литолого-формационным составом водовмещающих пород: пресноводные отложения, как и морские, могут заключать рассолы и соленые воды любой концентрации.

Схема формирования таких зон показана на рис. 6.11, б. На схеме отчетливо видно, что верхняя граница диффузационной зоны пересекает под некоторым углом водоупорные и водоносные комплексы пород различного возраста. Ее положение не зависит от стратиграфических и лито-

логических границ. Это — характерный признак рассматриваемого явления.

Изменение солености воды в пределах одного и того же водоносного комплекса по мере удаления от области питания показано на рис. 6.12. Во всех трех бассейнах * соленость рассолов является следствием диффузационного рассеяния вещества галогенных формаций. Изучение изотопного состава воды рассолов показало, что растворитель (молекулы H_2O) имеет инфильтрационное происхождение (Clauton, 1966).

Обращает на себя внимание большая мощность зон с переменной соленостью во всех бассейнах и ее зависимость от геологического возраста водовмещающих комплексов, а также от условий питания и циркуляции пластовых вод. Она варьирует от ~ 160 км в бассейне Голф-Кост до более чем 650 км в бассейне Мид-Континент (числа максимальные). Эти числа подтверждают сделанный выше теоретический вывод об исключительной эффективности процессов конвективной диффузии в массопереносе минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов в геологическое время.

Третья модель

Глинистые осадки, формирующиеся на дне моря, в момент своего отложения имеют пористость от 0,5 до 0,9 и заключают воду морского водоема с присущими ей соленостью и составом. Вскоре после своего образования глинистые осадки начинают уплотняться под весом более молодых осадков. Процесс этот сейчас изучен довольно хорошо. Он начинается при погружении осадка на глубину 5—10 см ниже поверхности осадконакопления.

Первые его стадии характеризуют следующие данные по пористости свежих глинистых осадков Калифорнийского побережья (Emery and Rittenberg, 1952):

глубина, м 0,20 0,50 1,00 2,00 3,00 4,00 5,00;
пористость 0,82 0,81 0,80 0,77 0,75 0,74 0,73.

Процесс этот продолжается и на более поздних стадиях диагенеза и эпигенеза глинистых пород, на что указывают данные табл. 32 по уменьшению первоначального объема глинистых осадков при погружении их на различные глубины (Энгельгардт, 1964).

Таблица 32

Глубина, м	Третичные глины (Венесуэла)	Третичные глины (долина р. По)	Лейасовые глины (северо- западная Германия)
	Уменьшение объема (в % от первоначального)		
500	50,0	48,0	39,6
1000	55,5	53,4	44,0
2000	61,1	58,7	48,5
3000	64,4	61,7	51,0

Сокращение объема осадков сопровождается снижением их пористости от указанных выше величин до 0,25—0,10 и параллельным снижением массоемкости их водной фазы.

Выясним гидрогеохимические следствия последнего процесса.

* Их характеристика дана в работе «Нефтегазоносные бассейны земного шара» (1965).

Теория фильтрации жидкостей через пористые среды создавалась в предположении, что среды, через которые движутся жидкости, не подвержены упругим и пластическим деформациям. В последующем — главным образом в связи с разработкой нефтеводоносных пластов — оказалось необходимым создать теорию упругого режима таких пластов (Щелкачев, 1959). Эта теория позволяет количественно описать интегральный эффект неустановившегося движения пластовых вод с учетом упругих свойств воды, фильтрующих пород и слабопроницаемых пород в их кровле и подошве. Однако эта теория не может быть непосредственно обобщена на пластовые системы, деформации которых необратимы. Именно такой характер имеют процессы геостатического уплотнения глин.

Отсутствие математической теории движения жидкостей в необратимо деформируемых пористых средах (Parić, 1963) вынуждает нас ограничиться качественным рассмотрением истории водной фазы уплотняющихся глинистых пород. Для этого используем эмпирические данные по изменению пористости глинистых пород в вертикальном разрезе седиментационных бассейнов, с одной стороны, и данные экспериментального изучения уплотнения глинистых пород, с другой стороны.

По первому вопросу имеется большая литература, частичное обобщение которой выполнили В. Энгельгард (1964) и Р. Х. Мид (Meade, 1964, 1966). Эти и другие работы позволяют сформулировать ряд интересных, с нашей точки зрения, положений.

1. Процессы уплотнения глинистых осадков имеют сложный характер и контролируются многими факторами. Наиболее отчетливо проявляется влияние на протекание этих процессов размера частиц осадков, их минералогического состава, солености и состава поровых растворов. На содержание и формы нахождения воды в глинистых осадках существенное влияние оказывает органическое вещество (Тагеева и Тихомирова, 1962), которое при достаточном его содержании в осадках приближает режим течения воды через глины к закону Дарси (Kutilak and Salinévorá, 1966).

2. Уплотнение глинистых осадков на первых его стадиях (при давлениях до $1 \text{ кг}/\text{см}^2$) сопровождается изменением случайной ориентации глинистых частиц на упорядоченное: пластинчатые частицы глины приобретают горизонтальное в первом приближении положение, что влечет за собой отчетливую анизотропию проницаемости глин в вертикальном и горизонтальном направлениях.

3. Снижение пористости глинистых осадков в результате геостатического их уплотнения происходит по экспоненциальной зависимости, проявляясь наиболее интенсивно на первых стадиях процесса. Типичные кривые изменения пористости глинистых осадков с глубиной показаны на рис. 6.13 и 6.14. Из них следует, что основное снижение пористости (до величины $\sim 0,25$) происходит на глубинах до 500—800 м. При больших глубинах изменение пористости в сторону снижения выражено очень слабо. Числа эти подтверждаются данными других исследователей.

4. Содержание свободной поровой воды в осадках зависит от степени их уплотнения. В монтмориллонитовых глинистых осадках Калифорнии оно снижается от $\sim 50\%$ на глубинах до 160 м до нуля на глубинах более 350 м (Meade, 1961). В глинистых осадках Бакинского архипелага, пелитовая фракция которых содержит от 80 до 100% гидрослюд, содержание свободной поровой воды уменьшается от 12—15% в верхней части разреза до 2—3% на глубинах выше 650 м. Снижение доли свободной воды в глинистых четвертичных и современных осадках Черного моря, в составе которых преобладают гидрослюды, отчетливо выражено уже на глубинах до 3—4 м (Тагеева и Тихомирова, 1962).

Отпрессовывание поровых вод донных илов Черного и Каспийского морей на гидравлических прессах при давлениях до $250 \text{ кг}/\text{см}^2$ показало, что при этих давлениях выделяется только свободная поровая вода, количество которой в илах Черного моря составляло от 14 до 84% от всей естественной влажности (Тагеева и Тихомирова, 1962). Так как давление $250 \text{ кг}/\text{см}^2$ приближенно соответствует глубинам порядка 600—700 м, то следует думать, что при наиболее интенсивном уплотнении глинистых осадков выделяется в основном свободная поровая вода.

5. Центрифугирование или отпрессовывание поровых вод глинистых осадков современных морей и океанов и их химическое изучение

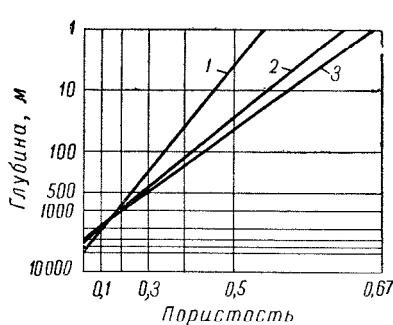


Рис. 6.13. Зависимость пористости глинистых осадков от глубины их залегания (по В. Энгельгардту, 1964): 1 — лейас северо-западной Германии; 2 — третичные отложения бассейна р. По; 3 — третичные отложения Венесуэлы

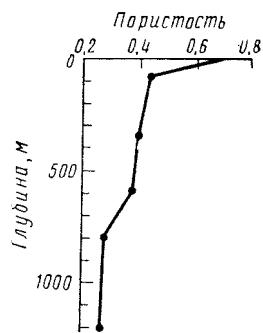


Рис. 6.14. Зависимость усредненной пористости глинистых осадков Бакинского архипелага от глубины их залегания (по В. Б. Копериной и О. А. Дворецкой, 1965)

показало, что при постоянстве состава морской воды во время отложения осадков соленость и состав поровых вод в вертикальном разрезе осадков значительно не меняются даже при большой их мощности (Siever и др., 1965; Шишкина, 1964). В качестве примера приведем данные по распределению ионов хлора в поровых водах осадков Тихого океана в районе о-ва Гваделупе (табл. 33). Образцы осадков были получены при бурении скважины в открытом море по проекту Mohole. Глубина моря 3566 м, общая длина керна 173 м. Возраст осадков: геологический — от современного до миоценового; абсолютный до 12—15 млн. лет. Пористость осадков у поверхности дна по расчетам равна 0,80, а у наиболее глубоких осадков 0,72.

Из табл. 33 следует, что концентрация ионов хлора в осадках с глубиной закономерным изменениям не подвержена. Небольшое ее варьирование в разных образцах может быть следствием лабораторно-аналитических погрешностей, которые особенно отчетливо проявляются при получении поровых вод методом отпрессовывания. Это очевидно из сравнения данных анализа поровых растворов, полученных разными методами.

Устойчивость солености и состава поровых вод океанических донных осадков в вертикальном разрезе последних подтверждают данные по многим другим местам отбора осадков в Тихом и Атлантическом океанах (Шишкина, 1964; Siever и др., 1965).

Во внутренних морях, соленость вод которых по тем или иным причинам в процессе отложения донных осадков не оставалась постоянной, соленость и состав поровых вод может меняться на небольших глубинах довольно значительно. На это указывают данные Н. В. Тагеевой

Таблица 33

**Концентрация ионов хлора в поровых водах донных осадков
Тихого океана
(скважина Mohole)**

Глубина, м	Литологический состав	Концентрация Cl, мг/кг	
		Центри- фугиро- вание**	Отпрессо- вывание***
3531*			19,19
1	Глина красная	18,9	
78,32	Ил карбонатно-кремнистый . .	—	20,77
83	Ил карбонатно-кремнистый . .	19,4	—
86,03	Ил кремнистый зеленый . .	—	20,30
101	Ил карбонатно-кремнистый . .	19,8	—
110	Ил карбонатно-кремнистый . .	18,9	—
114,60	Ил кремнистый зеленый . .	—	19,98
125,50	Ил кремнистый зеленый . .	—	20,32
129	Ил карбонатно-кремнистый . .	19,8	—
138	Ил карбонатно-кремнистый . .	19,5	—
170	Ил карбонатно-кремнистый . .	19,7	—

* Образец морской воды на 40 м выше морского дна в 1,5 км о. скважины Mohole, $t = 1,62^\circ\text{C}$.

** Данные S. C. Rittenberg и др. (1963).

*** Данные R. Siever и др. (1965).

и М. М. Тихомировой по Черному и Каспийскому морям (1962). На больших глубинах соленость поровых вод выравнивается за счет диффузионного массопереноса.

6. Химическое изучение отпрессованных поровых вод глинистых осадков современных морей и океанов показывает, что до довольно значительных давлений соленость последовательных порций поровых вод, получаемых из одного и того же образца по мере увеличения давления, практически не меняется.

В качестве примера приведем данные Ф. Мангейма (Manheim, 1966) по отпрессовыванию двух образцов морских осадков Атлантического океана (табл. 34).

Таблица 34

Концентрация ионов хлора в последовательных экстрактах поровых вод из морских осадков

Давление, кг/см ²	Cl, %		Давление, кг/см ²	Cl, %	
	Обр. 1	Обр. 2		Обр. 1	Обр. 2
40,6	19,77		276	19,84	
52,8		17,87	364,4	19,85	
88	19,83	—	422		17,87
105,4		17,90	548	19,85	
175,8	19,83		634	—	17,90
210,4		17,85	845	—	17,98

Первый образец отобран на материковом склоне Флорида—Гаттеррас и представляет собой обычный морской ил с большим количеством тонкозернистого карбонатного вещества. Второй образец отобран в заливе Мэн. Он содержит свыше 50% глинистых минералов иллитового и монтмориллонитового типа. Пониженное содержание хлоридов в поровых водах этого образца объясняется техническими причинами. В обоих образцах соленость выделенных поровых вод, судя по содер-

жанию в них хлоридов, оставалась практически неизменной при всех давлениях. Соленость влаги, оставшейся в образцах после отпрессования, по сообщению Мангейма, ниже, чем соленость отпрессованных вод.

Давлению $845 \text{ кг}/\text{см}^2$ соответствует глубина нахождения пород порядка 2100 м. Это означает, что в результате геостатического уплотнения глин соленость отжимаемых из них седиментационных вод не меняется, а соленость оставшихся в них вод может быть ниже первоначальной солености седиментационных морских вод. При этом логически можно установить, что в мощных глинистых толщах соленость оставшейся влаги должна с глубиной понижаться, так как степень уплотнения глин в этом направлении возрастает. Соленость же влаги в верхних горизонтах глинистых толщ должна быть более высокой, чем в нижележащих, так как отжимаемые воды мигрируют вверх и в латеральных направлениях, но никак не вниз, против градиента геостатического (и гидростатического) давления.

Многими исследователями, начиная с А. Н. Бунеева, П. А. Крюкова и Е. В. Ренгартена (1947), установлено, что при увеличении давления отпрессовывания соленость отжимаемых поровых вод постепенно понижается. Этот факт не противоречит данным Мангейма, проводившего исследования до величин давления, при которых связанные поровые воды, всегда имеющие пониженную соленость, в исследованных образцах глинистых осадков еще не были вовлечены в массовое движение. В седиментационных бассейнах массовая миграция связанных поровых вод начинается, вероятно, на очень значительных глубинах и должна быть обусловлена не только геостатическим уплотнением глинистых толщ, но и действием геотермального поля.

Приведенные эмпирические и экспериментальные данные позволяют сделать в отношении геохимической истории седиментационных поровых вод глинистых формаций ряд обобщений.

1. Основная масса седиментационных вод под влиянием геостатического уплотнения глинистых осадков выжимается из последних в открытые бассейны или в пористые коллекторы с более высокой проницаемостью, чем глины. Процесс отжатия идет по экспоненциальной зависимости и затухает на глубинах порядка 500—700 м. При дальнейшем погружении глин на глубину их уплотнение происходит очень медленно, а количество отжимаемой влаги имеет пренебрежимо малую величину.

2. Распределение солености седиментационных вод в вертикальном разрезе глинистых толщ должно быть равномерным по всей толще до глубин не ниже 2000 м. Соленость должна быть близкой к солености морской воды, из которой осаждались глинистые осадки. Если в процессы отжатия вовлекаются пленочные (связанные) поровые воды, то соленость оставшейся в глинах влаги должна с глубиной уменьшаться.

В реальных седиментационных бассейнах, даже таких геологически молодых, как Ниигата (Япония) и майкопская толща Предкавказского бассейна, соленость поровых и пластовых вод меняется с глубиной по иному закону: с глубиной она увеличивается (см. табл. 24 и 25). Это указывает на то, что массоперенос в этих бассейнах идет в основном по механизму молекулярной диффузии, а процессы геостатического уплотнения практически не проявляются.

3. Поровые воды, отжатые из глинистой толщи в проницаемые пористые среды, содержащие менее минерализованные воды, чем отжимаемые, либо не окажут никакого воздействия на соленость менее минерализованных вод, либо обусловят ее увеличение. Первое будет наблюдаться в тех случаях, когда скорость движения менее минерализованных вод будет достаточно высокой, чтобы обеспечить массовый вынос поступающего из глин минерального вещества. Второе будет ха-

рактеризовать массоперенос из глинистых толщ в покоящиеся воды с меньшей минерализацией. Распределение солености вод в вертикальном разрезе пористой толщи, в которую вытесняются поровые воды глинистых осадков, должно соответствовать кривым, показанным на рис. 5.4, так как в этом случае происходит вытеснение менее соленных вод более солеными по механизму конвективной диффузии.

Таким образом, геостатическое вытеснение седиментационных вод глинистых формаций, вероятно, не может быть причиной засоления пресных пластовых вод водоносных горизонтов в элигенетические стадии развития седиментационных бассейнов, как это предполагается некоторыми исследователями.

ЛИТЕРАТУРА

- Бунеев А. Н., Крюков П. А., Ренгартен Е. В. Опыт отжимания растворов из осадочных горных пород. «Докл. АН СССР», т. 57, № 7, 1947.
- «Гидрогеология СССР». Том I. Московская и смежные области. Изд-во «Недра», 1966.
- Гольдберг В. М. Движение подземных вод разных минерализаций (обзор зарубежных работ). «Тр. ВСЕГИНГЕО» (ротапринт, 1966).
- Зайцев И. К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР. «Бюлл. ВСЕГЕИ», № 1, 1958.
- Коперина В. В., Дворская О. А. Плотность и пористость глинистых пород. Сб. «Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага». Изд-во «Наука», 1965.
- Линзы пресных вод пустыни. Изд-во АН СССР, 1964.
- Мангейм Ф. Т. Распределение солей в интерстициальных водах в кернах скважин на дне Атлантического океана в районе Флориды. «2-й Международный океанографический конгресс». Изд-во «Наука», 1966.
- Нефтегазоносные бассейны земного шара. Под ред. Брода И. О. и Высоцкого Н. В. Изд-во «Недра», 1965.
- Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага. Изд-во «Наука», 1965.
- Рачинский В. В., Цзя Да Линь, Чистова Е. Д. Исследование динамики переноса солей в пористых средах. «Изв. Тимирязевской с/х. акад.», вып. 2 (43), 1962.
- Смирнов С. И. О возрасте крупных линз пресных вод Туркмении. «Докл. АН СССР», т. 162, № 3, 1965.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. Изд-во АН СССР, 1962.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. Изд-во АН СССР, 1962.
- Толстов С. П. Археологические работы Хорезмской экспедиции АН СССР в 1952 г. «Вестник древней истории», № 2, 1953.
- Федоров П. В. Стратиграфия четвертичных отложений и история развития Каспийского моря. Изд-во АН СССР, 1957.
- Шишкова О. В. Химический состав океанических иловых вод. «Геохимия», № 6, 1964.
- Шнебелл Г. Использование воздуха для измерения проницаемости неисыпчивых аллювиальных отложений. Сб. «Вопросы гидрогеологических расчетов». Изд-во «Мир», 1964.
- Шелкачев В. Н. Разработка нефтоводоносных пластов при упругом режиме. Гостоптехиздат, 1959.
- Эмери К. О. История подводной окраины Атлантического побережья Соединенных Штатов на протяжении 70 млн. лет. «2 Международ. океанографич. конгресс». Изд-во «Наука», 1966.
- Энгельгард В. Поровое пространство осадочных пород. Перев. с немец. Изд-во «Недра», 1964.
- Bredenhoef J. D., Bluyt C. R., White W. A. and Maxey G. B. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 47, N 2, 1963.
- Brown J. Relation of sea water to ground water along coasts. Amer. J. Science, Ser. 5, v. 4, N 22, 1922.
- Clayton R. N. The origin of saline formation waters I. Isotopic composition. J. Geophys. Res., v. 71, N 71, N 16, 1966.
- Cooper H. H. A hypothesis concerning the dynamic balance of fresh water and salt water in a coastal aquifer. U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1613-C, Wash., 1964.
- Cowpin B., Bradley E. Sea bottom tapped for fresh water. Undersea Technol., v. 7, N 1, 1966.

- D y m o n d J. R. Potassium—Argon geochronology of deep—sea sediments. *Science*, v. 152, N 3726, 1966.
- E m e r y K. O. and R i t t e n b e r g S. C. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, v. 36, 1952.
- H a n s h a w B. B., B a c k W., R u b i n M. Radiocarbon determinations for estimating groundwater flow velocities in central Florida. *Science*, v. 148, No. 3669, 1965.
- K o h o u t F. A. The flow of fresh water and salt water in the Biscayne aquifer of the Miami area, Florida. U. S. Geol. Survey Water Supply—Paper 1613—C, Wash., 1964.
- K u t i l e k M., S a l i n g e r o v á I. Flow of water in clay minerals as influenced by absorbed quinolinium and pyridinium. *Soil Science*, v. 101, No. 5, 1966.
- M a n h e i m F. T. A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 550—C, 1966.
- M e a d e R. H. Compaction of montmorilloniterich sediments in western Fresno County, California. *Geol. Surv. Prof. Paper* 424—D, Wash., 1961.
- M e a d e R. H. Removal of water and rearrangement of particles during the compaction of clayey sediments—Review. *Geol. Surv. Prof. Paper* 497—B, Wash., 1964.
- M e a d e R. H. Factors influencing the early stages of the compaction of clays and sands—review. *J. Sediment. Petrology*, v. 36, N 4, 1966.
- P a r i a G. Flow of fluids through porous deformable solids. *Appl. mechanics reviews*, v. 16, N 6, 1963.
- R a d e r E. M. Salt water encroachment into well water in the Miami area. Amer. Soc. Civil Engineers, Proceedings, Hydraulics division, v. 81, N 669, 1955.
- R i t t e n b e r g S. C., E m e r y K. O., H u i s e m a n J., D e g e n s E. T., F a y R. C., R e u t e r J. H., G r a d y J. R., R i c h a r d s o n S. H., B r a y E. E. Biogeochemistry of sediments in Experimental Mohole. *Sediment. Petrology*, v. 33, N 1, 1963.
- S i e v e r R., B e c k K. C., B e r n e r R. A. Composition of interstitial waters of modern sediments. *J. Geology*, v. 73, N 1, 1965.
- T h e i s C. V. Hydrologic phenomena affecting the use of tracers in timing ground-water flow. B kh.: «Radioisotopes in hydrology», Vienna, 1963.
- U p s o n J. E. Relationships of fresh and salty ground water in the northern Atlantic coastal plain of the United States. U. S. Geol. Surv. Research 1966, chapter C, (Geol. Surv. Profess. Paper 550—C), Wash., 1966.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ПАРАГЕНЕЗИС РАССОЛОВ И СОЛЕНЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ С ГАЛОГЕННЫМИ ФОРМАЦИЯМИ

Глава VII

ПАРАГЕНЕЗИС (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ)

Произведенный анализ процессов массопереноса в водной фазе седиментационных бассейнов показал, что: 1) все водонасыщенные горные породы (водопроницаемые и водонепроницаемые) диффузионно проницаемы; 2) скорость диффузионной миграции минерального вещества в водной фазе водонасыщенных горных пород такова, что сохранение в седиментационных бассейнах регионально развитых погребенных вод морских водоемов и рапы солеродных бассейнов древнее третичного возраста, вероятно, невозможно; 3) геологически длительное существование соленых вод и рассолов, заполняющих пустоты дотретичных осадочных формаций седиментационных бассейнов, возможно только тогда, когда идет непрерывное восполнение их минерального вещества за счет массопереноса из очагов концентрированного нахождения основных компонентов их солевого состава; 4) в бассейнах, выполненных кайнозойскими отложениями, включающими мощные толщи глинистых морских осадков, могут сохраняться седиментационные морские воды*.

В земной коре концентрированные нахождения хлористого натрия, резко преобладающего компонента солености рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов, представлены только галогенными формациями: хлоридными (галит, различные калиевые и магниевые породы) и сульфатными (гипс, ангидрит, мирабилит, тенардит). В определенных континентальных обстановках формируются также засоленные и (или) загипсованные породы, т. е. породы, в которых кристаллы каменной соли или гипса рассеяны в массе породы. Здесь следует отметить, что диффузионное выщелачивание сульфатных пород, в которых может содержаться до 2—4% и более хлористого натрия (не считая возможное его нахождение в виде слоев, пропластков и линз среди гипсово-ангидритовых пород), сопровождается накоплением в водах хлористого натрия даже в окислительной обстановке. Например, грунтовые воды сарматских и тортонских гипсовых отложений Устюрта имеют хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый состав (хлор-ионов 49—82%, натрия 56—79%) при общей солености вод до 15—21 г/л. Значение в составе вод хлористого натрия увеличивается по мере повышения их концентрации. В восстановительной обстановке, свойственной глубоким частям седиментационных бассейнов, роль хлоридов еще более возрастает за счет физико-химической и биохимической редукции сульфатных ионов. Выщелачивание загипсованных пород также ведет

* Седиментационные воды могут быть и пресными. Вероятно, что пресные пластовые воды кайнозойских прибайкальских бассейнов образовались в процессе континентального седиментогенеза в озерных депрессиях и являются седиментационными.

к появлению в водах хлористого натрия в повышенных концентрациях (Приклонский, Горькова и др., 1956; Маринов и Попов, 1963).

Но сказанное выше означает, что соленость рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов, в первую очередь дотретичных, должна находиться в парагенетической связи с минеральным веществом галогенных формаций. Иначе говоря, в дотретичных седиментационных бассейнах повышенная соленость подземных вод всегда должна быть результатом выщелачивания и рассеяния вещества галогенных формаций.

Еще в 1849 г. И. Брейтгаупт в своей работе «Парагенезис минералов» сформулировал представление о парагенезисе геологических образований. В указанной работе он выдвинул и обосновал на эмпирическом материале — применительно к минералогии — понятие парагенезис. Это понятие оказалось весьма жизненным. Оно не только не утратило своего значения до настоящего времени, но, начиная с работ В. М. Гольдшмидта (1911), явилось предметом глубокого теоретического осмысливания. В нашей отечественной литературе наиболее крупной работой в этой области является монография Д. С. Коржинского «Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов» (1957).

В общем это понятие оказалось удобной и плодотворной основой для теоретических и прикладных рассмотрений и прогнозов не только в минералогии, но и в других разделах геологии. Так, еще в 1909 г. В. И. Вернадский свою речь на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей посвятил рассмотрению парагенезиса химических элементов в земной коре. Он обратил внимание на полезность этого понятия в геохимических исследованиях и установил в качестве особой формы его проявления в геохимических процессах природные изоморфные ряды элементов, связав их с основными термодинамическими оболочками земной коры.

К настоящему времени накопилось достаточно эмпирических данных и наблюдений для распространения понятия парагенезис на равновесие *минеральное вещество горных пород* ↔ *минеральное вещество подземных вод* и для точного определения характера связи, существующей между минеральным веществом соленых вод и рассолов и минеральным веществом галогенных формаций.

Понятие парагенезис имеет различные толкования. Наиболее часто под парагенезисом понимают закономерное, повторяющееся в определенных геологических условиях сонахождение минералов, обусловленное их одновременным образованием как продуктов одной и той же стадии одного процесса (Коржинский, 1957). Но имеется и более широкое определение этого термина: под парагенезисом понимают закономерное сонахождение в аналогичных геологических условиях минералов (или любых геологических тел), образовавшихся одновременно или разновременно, но генетически связанных друг с другом. Таковы, например, парагенезис первичных минералов с продуктами их разложения, или парагенезис так называемых рассолов выщелачивания с соляными образованиями. Именно в этом последнем смысле применяется в данной работе термин парагенезис.

Из принятого нами определения этого понятия следует, что доказательство парагенетической связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями сводится к доказательству двух основных положений, являющихся необходимыми и достаточными условиями проявления парагенезиса.

Во-первых, необходимо доказать, что сонахождение рассолов и соленых вод и галогенных формаций в седиментационных бассейнах является закономерным, т. е. событием, вероятность которого достаточно высока.

Во-вторых, необходимо доказать, что минеральное вещество рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов генетически связано с минеральным веществом галогенных формаций.

Доказательство первого положения может быть получено только на основе геологических наблюдений. В частности, можно составить специальную карту, отразив на ней наличие (или отсутствие) в пределах каждого седиментационного бассейна галогенных формаций, с одной стороны, и наличие (или отсутствие) рассолов и соленых вод, с другой стороны. Понятно, что чем больше будет учтено бассейнов, тем большую достоверность будут иметь соответствующие выводы. Поэтому мы сочли необходимым составить такую карту для всего земного шара, несмотря на очень разную степень геолого-гидрогеологической изученности седиментационных бассейнов в разных странах. Отметим, что первая попытка картографического сопоставления распространения рассолов и соленосных отложений на территории СССР принадлежит И. К. Зайцеву (1959).

В развитие картографического обобщения данных, принятых в качестве исходных при составлении карты, последние подверглись математико-статистическому анализу как единственному в данной ситуации подходу, обеспечивающему достаточную строгость и объективность выводов.

Доказательство второго положения, т. е. наличие генетической связи рассолов и соленых вод с галогенными формациями, основано на термодинамическом методе химических потенциалов. Оно совершенно необходимо, поскольку самый факт сосуществования тел еще не является указанием на их генетическую связь. Например, магматические штоки и силлы в соленосных бассейнах Восточной Сибири существуют с галогенными формациями, но причинно с ними не связаны. В седиментационных бассейнах соленые воды и рассолы нередко насыщают пресноводные иногда даже угленосные отложения. Факт сосуществования налицо, но генетической связи солености вод с вмещающими формациями, разумеется, нет. В обоих этих примерах, а число их можно умножить, необходимые условия проявления парагенезиса не выполняются. Эти примеры еще раз подчеркивают чрезвычайную полезность и значимость понятия парагенезиса в практической и научной работе геолога.

ЛИТЕРАТУРА

Зайцев И. К. Основные закономерности распространения, формирования и очередные задачи изучения минеральных промышленных вод СССР. В сб. «Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока». Изд-во «Наука», 1967.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. Изд-во АН СССР, 1957.

Марипов Н. А., Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. Гостоптехиздат, 1963.

Приклонский В. А., Горькова И. М., Окнина Н. А., Рeutова Н. С., Чепик В. Ф. Инженерно-геологические особенности хвалынских глинистых пород в связи с условиями их формирования. Изд-во АН СССР, 1956.

Goldschmidt V. M. Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Vidensk. Skrift. Mat.—naturv. Kl., N 1, 1911.

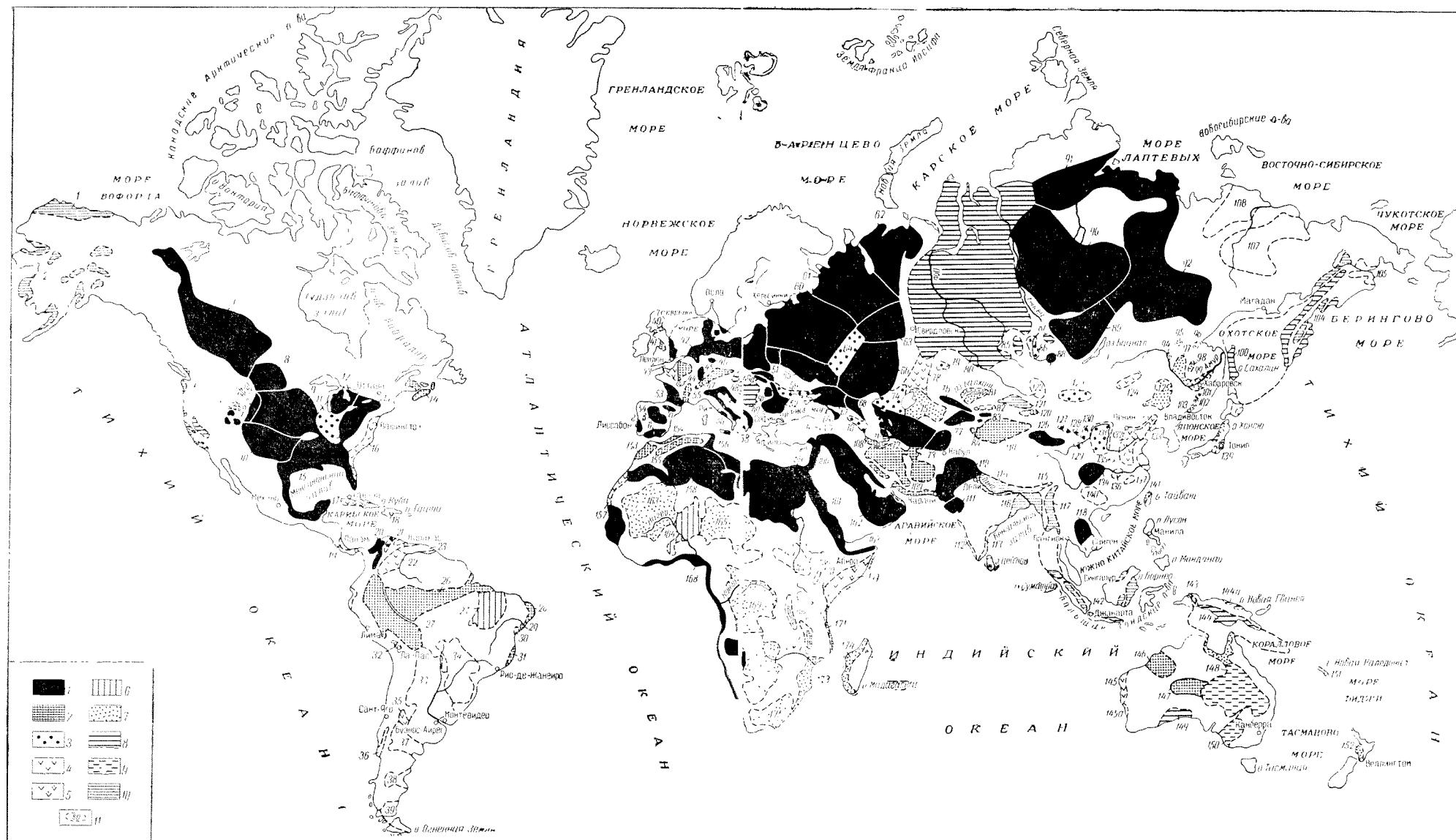
Глава VIII

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ СВЯЗИ РАССОЛОВ И СОЛЕНЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ С ГАЛОГЕННЫМИ ФОРМАЦИЯМИ

Карта парагенезиса

Имеющиеся в научной литературе данные о распространении в недрах седиментационных бассейнов галогенных формаций и пластовых вод — пресных, соленых и рассольных — отображены на карте,

которую (пока условно) назовем картой парагенезиса рассолов и соленных вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями (рис. 8.1).



бассейнов хлоридных или сульфатных пород, рассолов или соленых вод. В связи с этим на всей площади бассейнов показываются одни и те же условные знаки, т. е. структурно-гидрогоеологические и гидрохимические элементы бассейнов не выделяются.

2. Так как галогенные формации приурочены, как правило, к наиболее глубоким (мульдовым) частям седиментационных бассейнов, а они в большинстве случаев изучены очень слабо или не изучены совсем, то некоторые показанные на карте бассейны, как лишенные галогенов или как содержащие только сульфатные породы, при более детальном изучении могут оказаться соленосными. Не случайно число мест обнаружения и площади развития галогенных формаций на всех континентах очень быстро возрастают по мере развития глубокого бурения.

3. Геологическое изучение седиментационных бассейнов основывается главным образом на материалах нефтяного бурения, осуществляющего без надлежащей гидрогоеологической документации скважин. Поэтому гидрогоеологическая изученность бассейнов, особенно глубоких их частей, намного отстает от их геологической изученности. Это является причиной отсутствия или недостаточности гидрогоеологической характеристики на карте ряда бассейнов.

4. В целях упрощения нагрузки карты в тех случаях, когда в бассейне галогенные формации слагаются из хлоридами и сульфатами породами, на ней отражается наличие только хлоридных пород, так как они являются основными концентриаторами хлористого натрия и, кроме того, практически всегда ассоциируют с сульфатными породами.

5. В тех случаях, когда в бассейне имеются подземные воды различной солености, на карте отражается наличие только наиболее концентрированных вод. Например, если в бассейне обнаружены рассолы (соленость выше 35 г/л), соленые воды (соленость от 5 до 35 г/л) и солоноватые и пресные воды (соленость до 5 г/л), то на карте показываются только рассолы.

6. Щиты и горноскладчатые области на карте не выделяются и не характеризуются.

7. Карта парагенезиса сопровождается перечнем выделенных на карте седиментационных бассейнов, в котором сообщаются обобщенные данные о геологическом возрасте отложений, выполняющих седиментационные бассейны, и о возрасте галогенных формаций.

В перечне, основа которого заимствована из работы «Нефтегазоносные бассейны земного шара» (1965), указаны: а) номер бассейна по карте парагенезиса; б) название бассейна; в) геологический возраст осадочных отложений, выполняющих бассейн — индексами; г) геологический возраст основной галогенной формации — индексами в скобках; если в бассейне галогенные формации отсутствуют, то в скобках ставится знак —; если данные о наличии эвапоритов отсутствуют, то в скобках ставится знак ?

Поскольку геолого-гидрогоеологическая изученность седиментационных бассейнов в разных частях земного шара очень различна, в данной работе не представляется возможным дать хотя бы самое лаконичное описание каждого бассейна. Поэтому мы сочли целесообразным сделать лишь некоторые краткие замечания по каждому континенту в отдельности.

Бассейны Северной Америки. Большинство бассейнов охарактеризовано данными глубокого бурения. Геолого-гидрогоеологические обобщения имеются только по отдельным бассейнам. Эвапориты орловикского, силурийского, девонского, каменноугольного, пермского, триасового, юрского и третичного возраста развиты на континенте очень широко. Они обнаружены во всех крупных палеозойских и мезозойских бассейнах, включая арктические бассейны Канады (на карте не выделены).

**Перечень седиментационных бассейнов земного шара,
показанных на карте парагенезиса**

Северная Америка. 1. Северо-Аляскинские, Mz (—). 2. Центрально- и Южно-Аляскинские, Kz (—). 3. Западно-Канадский, Pz—Mz (S, D). 4. Прибрежно-Тихookeанские, Kz (—). 5. Калифорнийские, Mz—Kz (—). 6. Скалистых гор, Pz—Mz—Kz (C). 7. Деввер, Pz—Mz (P). 8. Уиллстонский, Pz—Mz—Kz (D). 9. Западный внутренний, Pz—Mz (P). 10. Пермский, Pz (P). 11. Иллинойский, Pz—Mz (O, C, D). 12. Мини-чиганский, Pz (S). 13. Предаппалацкий, Pz (S). 14. Восточно-Канадский, Pz—Mz (C). 15. Мексиканского залива, Pz—Mz—Kz (P, J). 16. Прибрежно-Атлантический, Pz—Mz—Kz (Tr, Cr?). 17. Кубинские, Mz—Kz (N). 18. Гаитянский, Kz (Tr). 19. Прибрежно-Карибский, Kz (?).

Южная Америка. 20. Колумбийский, Mz—Kz (Cr). 21. Северо-Венесуэльские, Mz—Kz (Pg). 22. Западно-Венесуэльско-Колумбийский, Mz—Kz (Cr). 23. Восточно-Венесуэльский, Mz—Kz (?). 24. Гуаякильский, Kz (?). 25. Верхнеамазонский, Pz—Mz—Kz (T). 26. Нижнеамазонский, Pz—Mz—Kz (C). 27. Мараньино, Pz—Mz—Kz (C, P). 28. Северо-Восточный прибрежный, Mz—Kz (Cr). 29. Сержипе-Алагоас, Mz—Kz (Cr). 30. Байя, Mz—Kz (Cr). 31. Эспирито-Санто-Камнос, Mz—Kz (Cr). 32. Титикацкий, Mz—Kz (Tr). 33. Центрально-Предандийский, Pz—Mz—Kz (?). 34. Паранский, Pz—Mz (?). 35. Мендоса, Mz—Kz (Tr). 36. Центральной долины, Kz (?). 37. Неукен, Mz—Kz (?). 38. Патагонский, Pz—Mz (?). 39. Южно-Предандийский, Mz—Kz (?).

Европа. 40. Шотландский, Pz(D). 41. Западно-Английский, Pz—Mz(P, T). 42. Северо-Европейский, Pz—Mz—Kz (P, T). 43. Парижский, Pz—Mz—Kz (T). 44. Лиманский, Kz (Pg). 45. Верхнего Рейна, Pz—Mz—Kz (T). 46. Тюргенский, Pz—Mz (T). 47. Предальпийский, Mz—Kz (T). 48. Венско-Моравский, Kz (?). 49. Паннонский, Kz (?). 49а. Закарпатской впадины, Kz (N). 50. Трансильванский, Kz (N). 51. Предкарпатский, Pz—Mz—Kz (N). 52. Предкарпатско-Балканский, Mz—Kz (N). 53. Аквитанский, Pz—Mz—Kz (T, J). 54. Пиренейские: а) Арагонский, Mz—Kz (T), б) Андалузский, Mz—Kz (T), в) Манческий, Mz—Kz (T), г) Португальский, Mz—Kz (T). 55. Ронский, Mz—Kz (T). 56. Вале-Латина, Kz (N). 57. Сицилийский, Mz—Kz (N). 58. Адриатический, Mz—Kz (T, N). 59. Причерноморский, Pz—Mz—Kz (S, J, N). 60. Московский, Pz (D). 61. Северо-Двинский, Pz—Mz (D, P). 62. Печорский, Pz (P). 63. Волго-Камский, Pz—Mz (P). 64. Сурско-Хоперский, Pz—Mz—Kz (D). 65. Днепрово-Донецкий, Pz—Mz—Kz (D, P). 65а. Волыно-Подольский, Pz—Mz—Kz (D). 66. Прикаспийский, Pz—Mz—Kz (P). 67. Азово-Кубанский, Mz—Kz (J). 68. Терско-Кумский, Mz—Kz (J, N). 69. Восточно-Черноморский, Mz—Kz (J). 70. Куринско-Апшеронский, Mz—Kz (N).

Азия. Западно-Туркменский, Mz—Kz (Q). 72. Каракумский, Mz—Kz (J). 73. Афгано-Таджикский, Mz—Kz (J). 74. Устюртский, Pz—Mz—Kz (N). 75. Кызылкумский, Mz—Kz (—). 76. Чу-Сарысуйский, Pz—Mz—Kz (D, C). 77. Ферганский, Mz—Kz (N). 78. Тургайский, Mz—Kz (C). 79. Тенгизский, Pz—Mz (D). 80. Западно-Сибирский, Mz—Kz (—). 81. Балхашский, Pz—Mz (—). 82. Илийский, Pz—Mz—Kz (C, N). 83. Иссыккульский, Mz—Kz (N). 84. Нарынский, Mz—Kz (N). 85. Кузнецкий, Pz—Mz (—). 86. Минусинские, Pz—Mz (D). 87. Рыбинский, Pz—Mz (—). 88. Тувинский, Pz—Mz (D). 89. Иркутский, Pz (Cm). 90. Тунгусский, Pz (D). 91. Приверхоянско-Вилойский, Pz—Mz—Kz (Cm, D). 92. Анабаро-Ленский, Pz—Mz (S, D). 93. Прибайкальские, Kz (—). 94. Ушумунский, Mz (—). 95. Верхнезейский, Mz (—). 96. Удский, Mz (—). 97. Зея-Буреинский, Mz—Kz (—). 98. Буреинский, Mz (—). 99. Средне-Амурский, Mz—Kz (—). 100. Сахалинский, Mz—Kz (—). 101. Имано-Бикинский, Mz (—). 102. Даубихинский, Mz (—). 103. Суйфунский, Mz (—). 104. Камчатский, Kz (—). 105. Анадырский, Mz—Kz (?). 106. Колымский, Pz—Mz—Kz (?). 107. Индигирский, Pz—Mz—Kz (?). 108. Северо-Эльбурский, Mz—Kz (N). 109. Иранские, Mz—Kz (N). 110. Индский, Pz—Mz—Kz (Cm). 111. Камбейский, Mz—Kz (Q). 112. Малабарский, Mz—Kz (?). 113. Коромандельский, Mz—Kz (?). 114. Гангский, Kz (?). 115. Ассамский, Kz (—). 116. Бенгальский, Kz (—). 117. Ирравадийский, Mz—Kz (—). 118. Индо-Синийский, Pz—Mz (Mz ?). 119. Таримский, Mz—Kz (Pg). 120. Турфанский, Mz—Kz (N). 121. Джунгарский, Mz—Kz (?). 122. Западно-Гобийский, Mz—Kz (?). 123. Восточно-Гобийский, Mz—Kz (Cr). 124. Тамцакско-Хайларский, Mz—Kz (Tr). 125. Сунляо, Mz—Kz (?). 126. Цайдамский, Mz—Kz (N). 127. Преднаньшанский, Mz—Kz (N). 128. Чжаошуйский, Mz—Kz (?). 129. Миньхэ, Mz—Kz (Tr). 130. Аланьшанский, Pz—Mz—Kz (Tr). 131. Ордосский, Pz—Mz—Kz (Tr). 132. Северо-Китайский, Pz—Mz (Q). 133. Фусинь, Mz (—). 134. Сычуань, Pz (T). 135. Сянь-Фань, Mz—Kz (?). 136. Дунтинхай, Mz—Kz (?). 137. Юаньшуй, Mz—Kz (?). 138. Восточно-Китайский, Pz—Mz—Kz (?). 139. Японские, Mz—Kz (—). 140. Гуанси-Гуйчжоу, Pz—Mz (?). 141. Тайваньские, Kz (—). 142. Зондские, Kz (Pz). 143. Богел-ко, Pz—Mz—Kz (Mz ?). 144. Ново-Гвинейские, Kz (—).

Австралия. 145. Северо-Западный (Карнарвон), Pz—Mz—Kz(O,S). 145а. Пертский, Pz—Mz—Q (?). 146. Пустынный, Pz—Mz—Kz (C). 147. Амадеус, Pt—Pz—Mz (Pt). 148. Большой Австралийский, Pz—Mz—Kz (—). 149. Эукла, Pz—Kz (—). 150. Мэррей, Mz—Kz (—). 151. Ново-Каледонский, Mz—Kz (—). 152. Ново-Зеландский, Kz (—).

- Африка.** 153. Западно-Атласский, $Mz—Kz(T)$. 154. Северо-Атласский, $Mz—Kz(T)$.
 155. Центрально-Атласский, $Mz—Kz(T)$. 156. Восточно-Атласский, $Mz—Kz(T)$.
 157. Западно-Африканский, $Mz—Kz(Cr, Pg)$. 158. Сахарский, $Pz—Mz—Kz(T)$.
 159. Ливийский, $Pz—Mz—Kz(T, Pg)$. 160. Восточно-Средиземноморский, $Pz—Mz—Kz(N)$.
 161. Красного моря, $Pz—Mz—Kz(N)$. 162. Персидского залива, $Pz—Mz(Cm, N)$.
 163. Эльджуфский, $Pz—Mz(—)$. 164. Доллобоса, $Pz—Mz—Kz(—)$. 165. Озера
 Чад, $Pz—Kz(—)$. 166. Верхненильский, $Pz(?)$. 167. Аденского залива, $Mz—Kz(Mz, Q)$. 168. Гвинейского залива, $Mz—Kz(Cr)$. 169. Конго, $Pz—Mz—Kz(—)$.
 170. Рифтовых долин, $Kz(?)$. 171. Восточно-Африканский, $Pz—Mz—Kz(T, J)$.
 172. Калахарский $Pz—Mz—Kz(—)$. 173. Мозамбикский, $Pz—Mz—Kz(—)$. 174. Кэрропы,
 $Pz—Mz—Kz(—)$. 175. Мадагаскарский, $Pz—Mz—Kz(—)$.

Рассолы и соленые воды развиты столь же широко как и эвапориты.

По бассейнам Аляски данных пока недостаточно: разрезы недавно пробуренных глубоких скважин еще не опубликованы; подземные воды опробованы на небольшую глубину, как правило, в надмерзлотных отложениях. На Арктическом склоне Аляски воды этих отложений пресные, а воды подмерзлотных отложений имеют более высокую соленость (до 4—5 г/л). Наличие в районе г. Серкл соленого озера с повышенным содержанием лития и стронция, а также наличие на юго-востоке Аляски (бассейн р. Медной) грязевых вулканов с термальной водой хлоридно-натриевого состава (соленость до 28 г/л) могут, вероятно, служить указанием на наличие в разрезе бассейнов эвапоритовых формаций. По имеющейся же информации бассейны показаны на карте как несодержащие эвапоритов и соленых вод и рассолов. Гипсы известных месторождений имеют гидротермальное происхождение. Месторождения соли отсутствуют.

Прибрежно-атлантический бассейн США (№ 16) * изучен недостаточно. Гипсы эоценового возраста распространены на востоке Флоридского полуострова. Каменная соль вскрыта скважинами на юге Флориды, где она связана с нижнемеловыми отложениями. Соленость пластовых вод увеличивается с глубиной. В районе г. Брансуик (Джорджия) это увеличение солености связывается (по изотопным данным) с возможно гипсоносной эоценовой формацией Клейберн (Hanshaw и др., 1965).

Шесть бассейнов Калифорнии (все под номером 5) показаны на карте как несодержащие эвапориты и содержащие соленые воды. Такая их характеристика, по крайней мере некоторых, может быть неточной. Ибо Калифорния, начиная с миоцена и по настоящее время, находится в зоне аридного климата. В ее пределах в многочисленных, преимущественно озерных, впадинах накапливались и накапливаются соленосные и гипсоносные осадки, месторождения которых известны во многих районах Южной Калифорнии, включая прибрежные (например, гипсоносные формации Санта-Маргарита и Лос-Анаверде на севере и на северо-востоке прибрежно-морского бассейна Вентура). Однако в разрезах бассейнов, выполненных преимущественно терригенными морскими и континентальными осадками миоценового и плио-плейстоценового возраста, эвапоритовые формации, судя по литературным данным, не установлены.

Бассейны Южной Америки. На этом континенте все бассейны изучены недостаточно. Глубоким нефтяным бурением установлены эвапориты каменноугольного, триасового или мелового возраста в бассейнах

* По последним данным, меловые и юрские отложения Прибрежно-Атлантического бассейна содержат соленые воды и рассолы, соленость которых увеличивается от 25—50 г/л на глубинах 500—1000 м до 200—250 г/л и более на глубинах 1200—4000 м. Рассолы залегают внутри или вблизи эвапоритов и красноцветных отложений раннемелового-юрского возраста (E. T. Manheim and M. K. Nogel—Composition of deeper subsurface waters along the Atlantic continental margin. «Southeastern geology», vol. 9, No 4, 1968).

северной части континента. Для этих бассейнов характерна очень большая мощность зоны пресных вод, до 1200 м и более. Наличие и распространение рассолов и соленых вод в большинстве бассейнов остается пока не выясненным. Очень широкое распространение эвапориты имеют на западе континента, где они протягиваются почти непрерывной полосой вдоль Кордильер. Возраст этих эвапоритов, представленных каменной и калийной солями и сульфатными породами, варьирует от юрского до третичного. В районах их распространения имеются соляные источники и соленые озера, обогащенные борными солями.

Бассейны Европы. Многие бассейны изучены бурением до фундамента. Данные по распространению эвапоритов и минерализованных подземных вод многочисленны, но обобщены не по всем странам и бассейнам. В Европе развиты галогенные формации девонского, пермского триасового, юрского и третичного возраста. Здесь, по-видимому, нет ни одного крупного седиментационного бассейна, в пределах которого не были бы обнаружены эвапориты. Исключение составляют Венский и Паннонский бассейны неогенового возраста, в чехле которых эвапоритовые формации как будто бы не обнаружены. Однако в горном обрамлении этих бассейнов известны залежи гипсов и соли миоценового возраста и гипсов, и ангидритов перми и триаса, которые на северо-востоке Венгрии вскрыты скважинами в пределах межгорных владин. На карте эти бассейны показаны как несодержащие эвапоритов и содержащие соленые воды. Соленость последних не превышает, как правило, соленость морской воды, но локально возрастает до 120 г/л.

Во всех других бассейнах Европы распространены рассолы или, по крайней мере, соленые воды (западная часть Парижского бассейна).

Бассейны Азии. В геолого-гидрогеологическом отношении Азия изучена очень неравномерно. Недостаточно данных по большинству бассейнов Китая, Индии, Малой Азии и по юго-восточным странам континента и прилежащих островов. Региональное распространение имеют эвапориты кембрийского, силурийского, девонского, каменноугольного, юрского и третичного возраста. В отличие от Европы, в Азии имеются бассейны, в разрезе которых эвапориты отсутствуют. К их числу относятся, например, седиментационные бассейны Советского Дальнего Востока (№ 97) и Японских островов. Палеогеографические особенности развития этих бассейнов исключают обнаружение в них эвапоритовых формаций, как это показал еще в 1938 г. А. Н. Криштофович. Прогноз его подтвержден данными глубокого бурения в ряде бассейнов. В Японии есть месторождения гипса, но все они имеют гидротермальное происхождение. Месторождения соли отсутствуют.

Рассолы и соленые воды обнаружены не во всех бассейнах.

Бассейны Австралии. Наибольшее число данных имеется по Большому Австралийскому бассейну (№ 148), где пробурено около двадцати тысяч водных скважин и много нефтепоисковых. Другие бассейны изучены недостаточно. Эвапориты обнаружены в бассейнах Амадеус и Пустынном (каменная соль) и в Северо-Западном (ангидриты). В Пертском бассейне соленость пластовых вод увеличивается с глубиной до 85 г/л (юрско-триасовые отложения), эвапориты не установлены, но могут быть в нижележащих палеозойских отложениях, так как эвапориты структурно однотипных бассейнов — Северо-Западного и Пустынного — приурочены к палеозойским формациям. В бассейнах Эукла и Мэррей наиболее соленые пластовые воды связаны с морскими третичными осадками. В бассейне Мэррей соленость вод с глубиной уменьшается, имея минимальные значения в угленосных осадках и морских известняках, залегающих в основании третичной толщи. Соленость подземных вод Большого Австралийского бассейна уменьшается с глубиной до менее 1 г/л, будучи наибольшей (до 34 г/л) в грунтовых

водах, которые засолоняются под влиянием поверхностных солеродных водоемов (оз. Эйр, солончаки) *.

Бассейны Африки. В геолого-гидрогеологическом отношении Африка изучена недостаточно. Данные глубокого бурения имеются только по некоторым бассейнам Северной и Южной Африки и бассейнам, расположенным вдоль берега Гвинейского залива. Наличие эвапоритов в других бассейнах охарактеризовано главным образом по данным наземных геологических съемок и поэтому является предположительным. Соленосные отложения, включающие каменные и местами калийные соли, регионально развиты в бассейнах Атласа (№ 153—156), Северо-Западной Африки (№ 157), Сахары (№ 158), Ливии (№ 159), Красного моря (№ 161), Аденского залива (№ 167), Гвинейского залива (№ 168) и Восточной Африки (№ 171). Лагунные гипсово-ангидритовые породы мелового возраста развиты в Западно-Африканском бассейне (№ 157), а эоценовые гипсонасные слои эстуарийного типа в бассейне Доллолбоса (№ 164). В Центральной и Южной Африке очень широко распространены, слагая большую часть осадочного покрова, континентальные отложения палеозойского, мезозойского и в меньшей мере кайнозойского возраста. В Южной Африке некоторые слои этого покрова локально засолены или загипсованы, например, нижние слои системы Карру и некоторые слои нижнемелового возраста. Локально огипсованы верхнекелловейские мергели и сеноманские глины Мадагаскарского бассейна (№ 175). На юге Мозамбикского бассейна (№ 173), в долине р. Сан-гутани, соленосные отложения и соленые воды связаны с четвертичными отложениями прибрежно-морского генезиса. В этом же бассейне локально засолены нижнемеловые слои. В Эльджуфском бассейне (№ 163) локально распространены континентальные гипсовые образования, которые, по-видимому, встречаются и в бассейне озера Чад (№ 165).

Подземные воды Центрально-Африканских бассейнов изучены слабо, преимущественно в зоне их активного водообмена (глубина скважин до 200—300 м). Воды эти повсюду пресные, беззапорные. В западной части Северной Африки (Атласские и Сахарский бассейны, западная часть Ливийского бассейна, Сенегальская часть Западно-Африканского бассейна ***) соленость вод увеличивается с глубиной вплоть до крепких рассолов. В восточной части Ливийского бассейна и в Восточно-Средиземноморском бассейне (№ 160) наиболее минерализованные воды залегают в третичных отложениях. В небольших артезианских бассейнах Южной Африки распространены пресные и солоноватые воды, а локально — в связи с засоленными слоями системы Карру — соленые воды с минерализацией до 10 г/л.

В бассейнах Эльджуфском и Доллолбоса морские и лагунные отложения мелового возраста локально содержат воды с соленостью до 14—16 г/л, хотя резко преобладают пресные и солоноватые воды. Повышение солености отчетливо связано с засоленностью или загипсованностью вмещающих пород.

* В последние годы в фундаменте Большого Австралийского бассейна геофизическими методами обнаружены небольшие по площади грабенообразные инфрабассейны, заполненные палеозойскими отложениями. В инфрабассейне Адавейл, находящемся в центральной части восточной половины Б. Австралийского бассейна, бурением обнаружены соляные пласти и диапирсы девонского возраста. Однако, по имеющимся данным, последние на соленость пластовых вод отложений мезозойского чехла влияния не оказывают. Девонские отложения инфрабассейна Аркаринга, расположенного вблизи юго-западной границы Б. Австралийского бассейна, включают доломиты и ангидриты. В районе этого инфрабассейна, но за его пределами, среднекембрийские пористые доломиты, подстилающие пермские и мезозойские отложения очень большой мощности, содержат газированную соленую воду.

** По последним данным в этом бассейне развиты соляные купола.

Существенное изменение геолого-гидрогеологической нагрузки карты по мере появления новых данных возможно в первую очередь по бассейнам: Эльджуфскому (№ 163), Доллолбоса (№ 164) и оз. Чад (№ 165).

Математико-статистический анализ

На карте парагенезиса выделено 239 седиментационных бассейнов первого порядка. Небольшие бассейны с аналогичными геолого-гидрогеологическими условиями объединены в группы и имеют один и тот же номер. Например, под № 2 объединены десять бассейнов Центральной и Южной Аляски, под № 5 — шесть бассейнов Калифорнии, под № 6 — одиннадцать бассейнов Скалистых гор и т. д.

По тридцати четырем бассейнам достаточных данных пока нет. На карте показаны контуры этих бассейнов, но геолого-гидрогеологическая нагрузка отсутствует. В дальнейшем изложении эти бассейны не учитываются.

Сведения о наличии эвапоритов и о солености подземных вод остальных 205 бассейнов сведены в виде статистической матрицы (табл. 36).

В каждой ее клетке указано число бассейнов, обладающих одновременно двумя признаками, отмеченными в заголовках строк и столбцов. Например, число бассейнов, в которых имеются и хлоридные по-

Таблица 36

Статистическая матрица седиментационных бассейнов земного шара¹

Максимальная соленость подземных вод (‰)		Галогенные формации			Сумма	№ бассейнов на карте парагенезиса ²					
		обнаружены		Не обнаружены							
		представлены									
		хлорид-ными породами	сульфат-ными породами								
Более 35	№ 1 61	№ 2* 11	№ 3** 1	73	* 11, 21, 59, 64, 70, 74, 78, 79, 86 (два), 123 ** 145a						
5—35	№ 4 —	№ 5 10	№ 6* 22	32	* 5 (шесть), 48, 49, 80, 85, 87, 100, 104 (три), 139 (два), 143, 144 (два), 149, 150						
До 5	№ 7 —	№ 8* 2	№ 9 25	27	* 27, 164						
Данные отсутствуют	№ 10* 28	№ 11** 13	№ 12** 32	73	* 6, 14, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 40, 41, 43, 47, 55, 108, 109 (пять), 119, 120, 146, 147, 153, 154, 155, 156, 171 ** 6 (пять), 17 (два), 22, 32, 35, 44, 127, 129 *** 1, 2 (десять), 4 (два), 115, 116, 117, 139 (восемь), 141, 142 (пять), 151, 152						
Сумма	89	36	80	205							

Примечания: 1. В клетках матрицы указаны номер клетки и число бассейнов.
2. В скобках — число бассейнов, входящих в группу под указанным номером.

роды и рассолы, составляет 61 (клетка № 1). В правой части таблицы указаны номера бассейнов, попадающих в клетки матрицы, у номера которых имеется одна, две или три звездочки. По вполне понятным причинам номера не указаны для бассейнов, попадающих в клетки № 1, 5, 9.

Из матрицы и карты следует, что большинство (125 и 205) седиментационных бассейнов земного шара содержит в своем осадочном чехле или фундаменте галогенные формации, представленные в 89 бассейнах хлоридными породами, а в 36 бассейнах сульфатными. Более отчетливо проявляется преобладание соленосных бассейнов на древних платформах (элибайкальских, эпикаледонских и элигерцинских). Оно сказывается здесь не только в числе соленосных бассейнов, которое резко превышает число бассейнов, лишенных галогенных пород, но и в относительно очень большой суммарной их площасти.

Галогенные породы отсутствуют в многочисленных, но небольших бассейнах, приуроченных к области кайнозойского тектогенеза по периферии Тихого океана (бассейны Камчатки, Сахалина, Японии, Зондских островов, Калифорнии), а также в мезозойских и третичных осадочных образованиях Австралии и в бассейнах центральной внутриматериковой и южной частях Африки, где начиная с раннего палеозоя господствовали континентальные условия осадконакопления.

В 73 бассейнах наиболее минерализованные подземные воды представлены рассолами, в 32 — солеными водами, а в 27 бассейнах отмечены только пресные и солоноватые воды. По 73 бассейнам точные данные о солености подземных вод пока не собраны. Среди них имеется 28 бассейнов (клетка № 10), содержащих залежи каменной соли. Поскольку реально не известны бассейны, в которых имеется каменная соль, а рассолы отсутствуют, то эти бассейны следовало бы поместить в клетку № 1. Тем не менее ради большей строгости выводов мы этого не делаем до получения необходимых данных. Также мы поступаем в отношении большой группы бассейнов, находящихся в клетке № 12, хотя большая их часть, вероятно, должна находиться в клетке № 9, так как в них эвапоритов не обнаружено, а преимущественное региональное распространение имеют, по-видимому, пресные или в крайнем случае солоноватые воды.

Основываясь на сказанном, исключаем из дальнейшего рассмотрения 73 бассейна, находящиеся в клетках матрицы № 10, 11 и 12. В конечном счете получаем статистическую выборку, состоящую из 132 бассейнов.

Поскольку события «есть хлоридные породы — есть рассолы», (клетка № 1 матрицы), «есть сульфатные породы — есть соленые воды» (клетка № 5) и «нет эвапоритов — нет рассолов и соленых вод» (клетка № 9) имеют равную логическую силу для обоснования суждения о закономерном сонахождении в седиментационных бассейнах минерализованных вод (рассолов и соленых вод) и эвапоритов, то нетрудно подсчитать вероятность p наступления одного из трех несовместных событий, перечисленных выше. Очевидно, она равна (оцениваем ее по частотости):

$$p = \frac{61 + 10 + 25}{61 + 11 + 1 + 10 + 22 + 2 + 25} = \frac{96}{132} = 0,73 \dots \quad (8.1)$$

Это число означает, что в отношении 73 бассейнов из 100 суждение о сонахождении эвапоритов и минерализованных вод или, что то же самое, об одновременном их отсутствии будет оправдываться. Реально же эта вероятность значительно выше.

Так, при рассмотрении бассейнов, находящихся в клетках № 2, 3, 6 и 8 матрицы, которые входят в числовое значение знаменателя и обусловливают отклонение вероятности от единицы, прежде всего об-

рашают на себя внимание 22 бассейна, лишенные эвапоритов, но с региональным распространением в них соленых вод (клетка № 6 матрицы). В эту группу попадают шесть бассейнов Калифорнии, три бассейна Камчатки, по крайней мере два бассейна Японии, три бассейна Новой Гвинеи, два Австралийских, а также Венско-Моравский, Паннонский, Сахалинский, Западно-Сибирский, Кузнецкий и Рыбинский бассейны.

Первые девятнадцать бассейнов из этого перечня — это бассейны, выполненные очень мощной толщей третичных и четвертичных отложений (суммарная мощность этих отложений составляет 2—3 км и больше), образовавшихся полностью или в значительной своей части в морских бассейнах. В этих бассейнах, особенно в глинистых осадках, еще могут сохраняться седиментационные моркие воды, как это следует из приведенного ранее термодинамического анализа. Но вместе с тем совсем не исключено, что повышенная соленость подземных вод некоторых из этих бассейнов является результатом диффузационного выщелачивания и рассеяния минерального вещества галогенных формаций, слагаемых хотя бы только сульфатными породами.

В самом деле, на территории Калифорнии с начала миоценена до настоящего времени господствует аридный климат, который в сочетании с благоприятной геолого-геоморфологической обстановкой обуславливает формирование широко развитых в третичных и четвертичных отложениях Калифорнии галогенных пород озерного типа. Эти породы могут, по-видимому, существовать и в недрах калифорнийских бассейнов, особенно во внутренеконтинентальном бассейне Сан-Хоакин.

В Венско-Моравском и Паннонском бассейнах соленость подземных вод закономерно возрастает с глубиной, достигая максимума в тортонасских и гельветских отложениях, а ниже последних столь же закономерно понижается. В близлежащих структурно однотипных бассейнах, например Закарпатском, Трансильванском, Предкарпатском, а также во всей обширной системе миоценовых бассейнов юго-восточной части Европы тортонасские и в меньшей мере гельветские отложения включают мощные толщи хлоридных и сульфатных пород, что указывает или на очень вероятное развитие галогенных пород и в недрах двух рассматриваемых бассейнов, или же на засоленность гельветских и тортонасских отложений.

В одном из Новогвинейских бассейнов (Вогелкоп) несколькими скважинами вскрыты ангидриты дотретичного возраста, характерные для зарифовых эвапоритовых формаций.

Таким образом, независимо от наличия или отсутствия в этих девятнадцати бассейнах галогенных формаций, они должны быть исключены из дальнейшего статистического рассмотрения.

В Кузнецком и Рыбинском седиментационных бассейнах отмеченные максимумы концентрации подземных вод (соответственно 12 и 23,6 г/л) приурочены к лагунно-континентальным образованиям девонского возраста. В близлежащих бассейнах отложения этого возраста включают хлоридные (Тувинский бассейн) или сульфатные (Минусинские бассейны) породы. Учитывая взаимное расположение этих четырех бассейнов (см. рис. 8.1), необходимо сделать вывод о вероятной связи солености вод этих бассейнов с галогенными формациями или с засоленными породами.

Происхождение солености подземных вод Западно-Сибирского бассейна, самого крупного артезианского бассейна мира, рассматривается ниже в особой главе. В ней показано, что каменноугольные и девонские, а на востоке бассейна и кембрийские отложения во впадинах герцинского, каледонского и байкальского фундамента бассейна должны включать галогенные породы (в южной половине бассейна), диффузационное выщелачивание и рассеяние хлористого натрия из которых обуславливает засоление подземных вод бассейна.

В Пертском бассейне (№ 145а), чехол которого включает отложения от пермских до четвертичных, в самое последнее время бурением установлено непрерывное возрастание солености подземных вод с глубиной до 85 г/л (триасово-юрские отложения). Палеозойские отложения бурением не вскрыты. В соседних структурно-однотипных бассейнах, Северо-Западном и Пустынном, палеозойские отложения включают эвапоритовые формации (каменная соль, ангидриты). По этой причине соленые воды и рассолы Пертского бассейна могут, вероятно, находиться в генетической связи с галогенными формациями.

Поскольку в четырех последних бассейнах геологические данные указывают на вероятное распространение в чехле или фундаменте бурением пока не обнаруженных бассейнов галогенных формаций, эти бассейны необходимо рассматривать как неопределенные в отношении возможности или невозможности сонахождения в них соленых вод и рассолов с эвапоритами. Поэтому в дальнейшем статистическом анализе они также не учитываются.

Следовательно, из знаменателя дроби (уравнение 8.1) необходимо исключить 23 бассейна.

В клетке № 2 матрицы находится 11 бассейнов, в которых региональное развитие имеют крепкие рассолы, а эвапориты представлены, по имеющимся данным, сульфатными породами. Это Иллинской, Северо-Венесуэльский (Маракайский), Причерноморский, Сурско-Хоперский, Курильско-Алшеронский, Устюртский, Тургайский, Тенгизский, Минусинские и Восточно-Гобийский бассейны.

Эмпирические данные показывают, что чисто сульфатные породы могут обусловить формирование вод с соленостью до 25—30 г/л, но не рассолов.

Нам представляется, что основная причина несоответствия геологической обстановки и солености рассолов в перечисленных бассейнах заключается в их недостаточной изученности. Например, до самого недавнего времени в Азово-Кубанском бассейне были известны только гипсово-ангидритовые формации юрского возраста, выходящие во многих пунктах на дневную поверхность. Нефтяное бурение позволило установить, что на глубине гипсово-ангидритовые породы фациально замещаются каменной солью, залегающей в наиболее глубокой части бассейна — Лабинском прогибе.

При подготовке к изданию первого варианта Карты парагенезиса (1966 г.) Терско-Кумский, Восточно-Черноморский и Западно-Африканский бассейны были помещены в клетку № 2 матрицы, так как, по имевшимся тогда данным, в них были известны только сульфатные породы. Теперь эти бассейны находятся в клетке № 1: в них бурением обнаружены мощные толщи соляных пород, а в последнем случае и отчетливо выраженная соляная тектоника.

Аналогичная картина может наблюдаться в любом из перечисленных бассейнов, даже в таком хорошо изученном, как Иллинской.

Можно выдвинуть и следующие возможные причины указанного несоответствия: а) бассейн может быть структурно не обособлен, вследствие чего рассолы в него мигрируют из смежных бассейнов; б) пласты каменной соли и особенно небольшой мощности могли раствориться нацело, дав начало рассолам с пониженной по сравнению с насыщенными рассолами соленостью; в) пласты каменной соли остались незамеченными при проходке скважин. Такие примеры известны из практики нефтяного бурения. Вероятно, правильно включить 11 бассейнов, в которых распространены лагунно-морские формации сульфатных пород и рассолы, в числитель уравнения (8.1).

То обстоятельство, что рассолы обнаружены только в одном из тех седиментационных бассейнов, в пределах которых отсутствуют эвапориты (клетка № 3 матрицы) или фации, благоприятствующие их форми-

рованию, несомненно говорит в пользу генетической связи рассолов с эвапоритами.

Наконец, в клетке № 8 матрицы находятся два бассейна (Мараньино, Доллолбоса), в которых имеются сульфатные породы, но отсутствуют подземные воды с соленостью свыше 5 г/л. В бассейне Мараньино воды с минерализацией менее 1 г/л распространены до глубины 1200 м (максимальная глубина гидрогеологического опробования скважин в бассейне). В верхах разреза, где распространены ангидриты мелового возраста, качество воды ухудшается.

В бассейне Доллолбоса третичные гипсы континентального происхождения распространены локально, а сведения о солености подземных вод сообщаются в целом по бассейнам, что не позволяет сопоставить соленость вод с литологическим составом вмещающих их пород.

Вообще же наличие сульфатных пород далеко не всегда сопровождается, как хорошо известно, повышением минерализации вод свыше 5 г/л. Гипсы могли с момента образования содержать очень мало хлористого натрия, а в отсутствии последнего растворимость сульфатов кальция не превышает 2 г/л. Следовательно, минерализация воды в этом случае далеко не достигнет 5 г/л. Кроме того, гипсы, даже обогащенные хлористым натрием в момент их формирования, в последующем могли подвергнуться выщелачиванию, особенно при наличии интенсивного водообмена.

С учетом сказанного вероятность события, свидетельствующего о закономерном сонахождении рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями, составляет:

$$P = \frac{61 + 11 + 10 + 25}{61 + 11 + 10 + 2 + 25} = \frac{107}{109} = 0,98.$$

При этом не учтены 22 бассейна из клетки № 6 и один бассейн из клетки № 3.

Таким образом, в 98 случаях из 100 суждение о закономерном сонахождении эвапоритов и минерализованных вод или об их одновременном отсутствии оказывается справедливым *.

Столь высокая вероятность получена при исчислении последней по совокупности бассейнов, резко различающихся по возрасту, структуре, литолого-формационному составу, мощности осадочного чехла, геофизическим, гидродинамическим, водно-балансовым и многим другим показателям. Это означает, что одновременное сонахождение или отсутствие эвапоритов и минерализованных подземных вод является исключительно устойчивой закономерностью, свойственной седиментационным бассейнам и может поэтому рассматриваться как эмпирический закон.

Последний сформулируем следующим образом: подземные рассолы и соленые воды регионально распространены только в тех докайнозойских бассейнах, в осадочном чехле или фундаменте которых имеются галогенные или засоленные формации. В палеогеновых, неогеновых и плейстоценовых бассейнах, в осадочном чехле которых развиты морские отложения, соленые воды могут быть регионально распространены как при наличии, так и при отсутствии галогенных формаций.

Очевидно, что первое необходимое условие проявления парагенетической связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями следует признать доказанным.

* Если при вычислении вероятности из знаменателя исключить только «сомнительные» в отношении распространения эвапоритов бассейны (четыре бассейна из клетки № 6 и один бассейн из клетки № 3), то вероятность сонахождения эвапоритов и минерализованных вод будет 0,84, т. е. опять-таки очень высока для явлений, изучаемых геологией.

ЛИТЕРАТУРА ПО КОНТИНЕНТАМ

A. Общая литература

- Гидрогеология и гидрология аридной зоны земного шара. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1955.
- Жинью М. Стратиграфическая геология. Перев. с франц. Изд-во иностр. лит. 1952.
- Иванов А. А. и Левицкий Ю. Ф. Геология галогенных отложений (формаций) СССР. Госгеолтехиздат, 1960.
- Китык В. И. Условия образования соляных структур. Изд-во АН УССР, 1963.
- Косыгин Ю. А. Типы соляных структур платформенных и геосинклинальных областей. Изд-во АН СССР, 1960.
- Наливкин Д. В. Учение о фациях. Изд. АН СССР, 1956.
- Нефтегазоносные бассейны земного шара. Под ред. Борода И. О. и Высоцкого И. В. Изд-во «Недра», 1965.
- «V Международный нефтяной конгресс». Том I «Геология и геофизика». Гостоптехиздат, 1961.
- Распространение нефти. Симпозиум американских геологов-нефтяников. Перев. с англ. Гостоптехиздат, 1961.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, 1963.
- Borghert H., Muir R. O. Salt deposits. The origin, metamorphism and deformation of evaporites. London, 1964.
- Braitsh O. Entstehung und Stoffbestand der Salz Lagerstätten. Berlin, 1962.
- Lamey C. A. Metallic and industrial mineral deposits. New York, 1966.
- Lotze F. Steinsalz und Kalisalze. T. 1, Berlin—Nikolassee, 1957.
- Lotze F. The distribution of evaporites in space and time. В кн.: «Problems Palaeclimatol.», London, 1964.
- Minerals Yearbook. Vol. I, 1964, Wash., 1965.
- Stewart F. H. Marine evaporites. Data of Geochemistry. Ch. Y. 6 ed., Geol. Surv. Prof. Paper 440—Y, Wash., 1963.

B. Литература по Северной Америке

- Бакиров А. А. Нефтегазоносные области Северной и Южной Америки. Госгеолтехиздат, 1959.
- Гопкинс Д., Карлstrom Т. и др. Постоянномерзлые породы и грунтовые воды Аляски. «Мерзлые горные породы Аляски и Канады». Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1958.
- Калей Ж. Ф. Нефть в западной Канаде. «Пр. IV Международн. нефт. конгресса», т. I. Гостоптехиздат, 1956.
- Миллер Д. Д., Пейн Т. Г., Грин Дж. Геология нефтегазоносных провинций Аляски. Перев. с англ. Гостоптехиздат, 1961.
- Bent R. M., Bent—Golding E. L. A complete geography of Jamaica. London, 1966.
- Bulletin of American Association of Petroleum Geologists: 1932 (v. 16, N 9), 1940 (v. 27, N 7), 1942 (v. 26, N 8), 1947 (v. 31, N 11), 1953 (v. 37, N 2).
- Cederstrom D. J. Ground—water hydrology in Alaska. В кн.: «Geology of the Arctic», vol. 11, 1961.
- Feth J. H. F. Review and annotated bibliography of ancient lake deposits (Precambrian to Pleistocene) in the Western States. Wash., 1964.
- Feth J. H. Selected references on saline ground—water resources of the United States. U. S. Geol. Surv., Circ. 499, 1965.
- Geology of southern California. Ed. R. H. Jahns. San Francisco, 1954.
- Gould D. B., Mille G. Piercement structure in the Arctic islands. Bull. Canad. Petrol. Geol. v. 12, N 3, 1964.
- Hanshaw B. B., Back W., Rubin M. Relation of Carbon 14 concentration to saline water contamination of coastal aquifers. Water Resources Research, v. 1, N 1, 1965.
- Hitchon B. Formation fluids. В кн.: «Geological history of Western Canada». Ed. by Mc Grassan R. G. and Glaister R. P. Calgary, 1964.
- Krieger R. A., Hatchett J. L., Poola J. L. Preliminary survey of the saline—water resources of the United States. Geol. Surv. Water—Supply Paper. 1957.
- Lang W. B. Annotated bibliography and index map of salt deposits in the United States. U. S. Geol. Surv. Bull., No. 1019—I, 1957.
- Mackay B. R. Canada's ground water resources from geological aspect. J. Amer. Water Works Ass., v. 37, N 1, 1945.
- Mayhew E. J., Heylman E. B. Concentrated subsurface brines in the Moab region, Utah. Utah Geol. and Mineral. Survey Special Studies 13, 1965.

Meents W. F., Belle A. H., Rees O. W., Tilbury W. G. Illinois oil field brines. State Geolog. survey Illinois Petroleum, n. 66, 1952.

Miller W. J. California through the ages. The Geologic story of a Great State. Los Angelos, 1957.

Nichols D. R., Yehle L. A. Analyses of gas and water from two mineral springs in the Copper river basin, Alaska. Geol. Surv. Prof. Paper 424—D, Wash., 1961.

Pierce W. G., Rich E. I. Summary of rock salt deposits in the United States as possible storage sites for radioactive waste materials. U. S. Geol. Surv. Bull. 1148, Wash., 1962.

Problems of Petroleum Geology. London, 1934.

Shaw W. S. Salt deposits and structure of the maritime provinces of Canada. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. v. 49, N 3, pt. 1, 1965.

Sodium chloride: the production and properties of Salt and Brine. Ed. by D. W. Kaufmann. Amer. Chem. Soc. Mon. Ser., No. 145, 1960.

Ver Planck W. E. Salt in California. Calif. Div. Mines Bull. 175, 1958.

Withington C. F., Jaster M. C. Selected annotated bibliography of gypsum and anhydrite in the United States and Puerto Rico. Wash., 1960.

Workum R. H. Lower paleozoic salt, Canadian Arctic Islands. Bull. Canad. Petrol. Geol. v. 13, N 1, 1965.

В. Литература по Южной Америке

Ди Оливейра А. И. Бразилия. Изд-во иностр. лит., 1959.

Маури Э. Т. Нефтяные и газовые месторождения Боливии. «XX Международн. геол. конгресс». Материалы по геологии нефти (Северная и Южная Америка). Гостоптехиздат, 1959.

Очерки по геологии Южной Америки. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1959.

Bauer E. J. Genesis of Lower cretaceous «A» sandstone, Reconcavo basin. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 51/1, 1967.

Benavides V. Saline deposits of South America. Geol. Soc. Amer. Program. 1962, Ann. Mtg., Houston, 170 A, 1962.

Bischhoff G. Zur Geologie des Amozonasbeckens. Geol. Jahrb. (BRD), 80, 1963.

Buser H. Das Gesetz der hemisphärischen Transgressions—/Regressions—Umkehr und seine Bedeutung als Gegenthese zur Kontinentalverschiebung. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen, Band 128, Heft 2, Stuttgart 1967.

De Grys A. Some observations on the Hot springs of Central Chile. Water resources research, v. 1, N 3, 1965.

Delaney P. J. V. Geologic climates through the ages in southern Brazil and Uruguay. Geologische Rundschau, Band 54, Heft 1, 1965.

Kegel W. Aque subterranea no Plai. Brazil Div. Geol. e Min. Bol., v. 156, 1955.

Mesner J. C., Wooldridge L. C. P. Maranhão paleozoic basin and cretaceous coastal basins, North Brazil. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 48, N 9, 1964.

Rüefli W. Zue Erdölgeologie des Küstenbeckens von Sergipe—Alagoas Brasilien. Bull. Verein. Schweiz. Petrol.—Geolog. und Ingr. 32, N 83, 1966.

Schneider R. Ground water provinces of Brazil. U. S. Geol. Surv., Water Supply Paper, 1663—A, Wash., 1963.

Schoff S. L., Salso J. H., Garcia J. Source of heat in a deep artesian aquifer, Bahia Blanca, Argentina. Geol. Surv. Profess. Paper 501—D, Wash., 1964.

Singewald Q. D. Mineral resources of Colombia other than petroleum. U. S. Geol. Surv. Bull., 964 B, 1950.

Zeil W. Geologie von Chile. Bd. 3, Berlin, 1964.

Г. Литература по Европе (без территории СССР)

Боннар Е., Дебурль А. и др. Аквитанский бассейн в юго-западной Франции. «Распространение нефти». Перев. с англ. Гостоптехиздат, 1961.

Вадас Э. Геология Венгрии. Перев. с венг. Изд-во «Мир», 1964.

Вареников М. И. Основные черты тектоники и характеристика Трансильванской впадины сравнительно с другими мезокайнозойскими впадинами Европы и Азии. В кн. «Вопросы тектоники нефтегазоносных областей». Изд. АН СССР, 1962.

Деповски Ст., Пожарыски Вл. Геологическое строение и перспективы газоносности Польской низменности. «Геология нефти и газа», № 9, 1966.

Доленко Г. Н. Геология нефти и газа Карпат. Изд. АН УССР, 1962.

Онческу Н. Геология Румынской Народной Республики. Перев. с румынск. Изд-во иностр. лит., 1960.

Тектоника Европы. Объяснительная записка к международной тектонической карте Европы масштаба 1 : 2 500 000. Изд-во «Наука», 1964.

Венини G. Sulle falde artesiane della pianura veneta. Atti e mem. Accad. Padov. sci. lettere ed arti, 1962—63, v. 75, Parte 2.

- Büchi U. P., Lemcke K., Wiener G., Zimdars J. Geologische Ergebnisse der Erdölexploration auf des Mocozoikum im Untergrund des schweizerischen Molassebecken. Bull. Verein. Schweiz. Petrol. Geol. und Ingr., v. 32, N 82, 1965.
- Buday T., Cichá I., Seneš J. Miozän der Westkarpaten. Bratislava, 1965.
- Carlé W. Die Mineral- und Thermal Wässer am Gulf von Neapel. Geologische Rundschau, B. 54, Heft 2, 1965.
- Colloque sur le Trias de France et des régions limitrophes. Mem. Bur. Recherc. geol. et min., N 15, 1963.
- Dallatorre R. Studio dei giacimenti di gesso dell'Appenino settentrionale. Ind. mineraria, v. 17, N 4, 1966.
- Dlabáč M. Nikteré zakladní poznatky geologie nafty a zemního plynu v Podunajské nížině. Práce Výzkumn. ústavu ČS. naft. dolů, t. 21, N 93—98, 1964.
- Dlabáč M., Michaliček M. Příspěvek k hydrogeologii Podunajské nížiny. Práce Výzkumn. ústavu ČS. naft. dolů, 21, N 93—98, 1964.
- Dlabáč M., Michaliček M. Die Tiefenwässer (Erdölwasser) der west karpatischen Neogenbecken auf dem Gebiet der ČSSR. Sb. geol. Věd., HIG 2, 1965.
- Friedl K. Die Tiefenwässer der Göstling — Domutng. Erdöl und Kohle, 9 Jahrg., N 8, 1956.
- Gaskell T. E. Strikes boast interest in North Sea. Oil and Gas Internat., v. 6, N 7, 1966.
- Grahamann R. Die Grundwasser in der Bundesrepublik Deutschland und ihre Nutzung. Remagne, Bundesanstalt Landeskunde, 1958.
- Ieremić M. Geološki način pojavljivanja ležištasoliu Rumuniji. Tehnika, 20, N 3, 1965.
- Imbeaux Ed. Essai d'hydrogéologie. Paris, 1930.
- Kimre W. F. M. Geochimie des eaux dans le Hoiller du Lumburg (Pays-Bas). B kh.: «Verhandelingen van het Koninklijk Nederlands geologisch mijbouwkundig genootschag». (Geologische serie, deel 21—2), 1963.
- King R. E. Petroleum exploration and production in Europe in 1964. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. v. 49, N 8, 1965.
- Korin K. The connate waters of the Hungarian neogene. Acta geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, v. X, Fasc. 3—4, 1966.
- Lemoine P., Humery R., Soyer R. Les forages profonds du bassin de Paris. La nappe artésienne des sables verts. Paris, 1939.
- Mognien C. Observations hydrogéologiques sur le Sud-Est du bassin de Paris, les circulations aquifères dans le Jurassique et le Crétacé de l'Yonne. Paris, 1964.
- Michel G. Betrachtungen zur Hydrochemie des tiefen Grundwassers im Ruhrgebiet. Z. Dtsch. Geol. Ges., B., 116, N 1, 1964.
- Reinold P. Beitrag zur Geochimie der ostalpinen Salzlagerstätten (zur Geochimie des ostalpinen Steinsalzes). Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mittellungen. Dritte—folge. Band X, 1965.
- Rios Garcia J. M. Materials Salinas del Suelo Espanol. Instituto Geológico y Minero de Espana, Mem. 64, Madrid, 1963.
- Schmidt E. R. Wasserchimismus und Geologie im Untergrunde Ungarns. Erdöl—Z. für Bohr und Fördertechn., B. 79, N 1, 1963.
- Schneider H. Chemie der Grundwässer Nordwestfalens. Bohrtechn. Brunnenbau Rohrleitungsbau, B. 14, N 12, 1963.
- Stanford's geological atlas of Great Britain. T. Eastword, London, 1964.
- Stoica C. Formațiunile halogene cu săruri de potasiu din miocenul Moldovei de Mijloc. «Asoc. geol. Carpato-Balcan Congr. 5—lea, 1961, Bucuresti, vol. 5», Bucuresti, 1963.
- Stoica C. Sarea gemă și sărurile de patasiu din Republica Socialistă România. Rev. minelor., 17, N 1, 1966.
- Tait A. H. and Kent P. E. Deep boreholes at Portsdown (Hants) and Henfield (Sussex). London, 1958.
- Trusheim F. Mechanism of salt migration in Northern Germany. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., v. 44, N 9, 1960.

Д. Литература по Советскому Союзу

- Агеев В. П., Цкитишили Б. М. Геологическое строение и гидрогеология юго-восточной части Абхазии (междуречье Окуми — Дгамыш). Изд-во Грузнефть, 1963.
- Акмамедов А. К характеристике пластовых вод отложений, подстилающих красноцветную толщу на площади Челекен. «Тр. Туркм. филиала Всесоюзн. нефт. научн.-исслед. ин-та», вып. 7, 1965.
- Акрамходжаев А. М., Авазходжаев Х. Х., Валиев А. А., Айходжаев С. С., И ногамов Х. Х., Жукова Е. А., Алимов К. А., Хачиева Л. С., Юлдашев Ж. Ю. Особенности геологического строения, структурно-тектонические, фациально-литологические, геохимические и химико-битуминологические предпосылки нефтегазоносности мезозойских отложений Устюрта. Ташкент, изд-во «Фан», 1967.

Алексейчик С. Н., Гальцев-Безюк С. Д., Ковальчук В. С., Сычев П. М. Тектоника, история геологического развития и перспективы нефтегазоносности Сахалина. «Т. ВНИГРИ», вып. 217, 1963.

Анатольева А. И., Жарков М. А., Советов Ю. К. О корреляции красноцветных толщ венда и низов нижнего кембрия юго-западной окраины Сибирской платформы. «Докл. АН СССР», т. 166, № 2, 1966.

Архипов А. Я. Основные черты истории геологического развития юго-западной части Каракумского нефтегазоносного бассейна. «Вестник МГУ», № 3, 1966.

Балашов Л. С. Сурхан-Дарынский артезианский бассейн. Изд-во АН СССР, 1960.

Варецов М. И., Дитмар В. И. История геологического развития и тектоника Тенгизской впадины (Центральный Казахстан). «Вопросы тектоники нефтегазоносных областей». Изд-во АН СССР, 1962.

Вольвовский И. С., Гарецкий Р. Г., Шлезингер А. Е., Шрайбман В. И. Основные черты строения и развития Туркменской плиты. «Тектоника Туркмении и сопредельных территорий». Изд-во «Наука», 1966.

Вопросы стратиграфии и палеогеографии девона Прибалтики. Изд-во «Минтис», 1964.

Гатальский М. А. Подземные воды и газы палеозоя Северной половины Русской платформы. Госгеолтехиздат, 1954.

Геология и нефтегазоносность палеозойских отложений Припятской впадины. Минск, изд-во «Наука и техника», 1964.

Геология и перспективы нефтегазоносности Тургайского прогиба. Под ред. П. И. Краева. Изд-во «Недра», 1964.

Геология нефтяных и газовых месторождений Урало-Поволжья, Кавказа и Средней Азии. Изд-во «Недра», 1966.

«Геология СССР». Том XLIV, Западно-Сибирская низменность, часть II. Нефтегазоносность и гидрогеологические условия. Изд-во «Недра», 1964.

Геология Тургайского прогиба и Приаралья. Изд-во «Недра», 1967.

Гидрогеология Волго-Уральской нефтегазоносной области. Изд-во «Недра», 1967.

Гидрохимическая карта СССР (подземные воды) м-ба 1 : 5 000 000. Ред. И. К. Зайцев. Госгеолтехиздат, 1958.

Гидрохимическая карта СССР (минеральные воды) масштаба 1 : 5 000 000. Под ред. И. К. Зайцева и Н. И. Толстихина. Изд-во «Недра», 1964.

Гогоришвили П. В., Каркарашвили М. В., Ццицишвили Л. Д. Буровые вод нефтяных месторождений Грузии. Изд-во «Мецнериба», 1964.

Дитмар В. И. Тектоника и перспективы нефтегазоносности Чу-Сарысуйской и смежных депрессий Казахстана. Изд-во «Наука», 1966.

Драгунов В. И., Смирнов А. П., Чернышева Н. Е. Нижнепалеозойские отложения в фундаменте восточной части Западно-Сибирской низменности (Елогайская опорная скважина). «Докл. АН СССР», т. 172, № 2, 1967.

Егоров С. В. Водоносность меловых отложений северной части Тургайского прогиба. «Геология СССР», т. 44. Изд-во «Недра», 1964.

Жеро О. Основные черты условий осадконакопления в девонском периоде на севере Тургайского прогиба. «Тр. Сибирск. ин-та геол., геофиз. и минеральн. сырья», вып. 32, 1964.

Зайцев Ю. А., Кабаев Ю. Ф. О варисcийском развитии Джезказганской и Тенгизской внутренних впадин (Центральный Казахстан). «Вестник МГУ», серия IV, Геология, № 2, 1966.

Иваинов А. А. Пермские соленосные бассейны Печоро-Камчатского Предуралья. Новосибирск, 1965.

Иваинов А. А., Кириков В. П. К вопросу об условиях формирования соленосных отложений Армении и перспективах их калиеисности. «Сов. геология», № 3, 1967.

История геологического развития Русской платформы и ее обрамления. Под ред. Виноградова А. П., Наливкина В. Д., Ронова А. Б. и Хайна В. Е. Изд-во «Недра», 1964.

Ильина Е. В., Любомиров Б. Н., Тычина Н. Я. Подземные воды и газы Сибирской платформы. Гостоптехиздат, 1962.

Каменский Г. Н., Толстыхина М. М., Толстыхин Н. И. Гидрогеология СССР. Госгеолтехиздат, 1959.

Кан М. С. Термальные воды Илийской впадины. «Изв. АН Каз. ССР», серия геол., № 5, 1965.

Кирюхин В. А. Основные черты гидрогеологии артезианских бассейнов Дальнего Востока. «Зап. Ленингр. горн. ин-та», т. XIV, вып. 2, 1962.

Красинцева В. В., Боршевский Г. А., Алешина А. К. О значении изучения поровых растворов для выяснения процессов формирования подземных вод Западно-Туркменского артезианского бассейна. «Геохимия подземных вод некоторых районов Туркмении и Узбекистана». Изд-во АН СССР, 1963.

Криштофович А. Н. Краткий очерк орографии, тектоники, стратиграфии ДВК и связи с ними полезных ископаемых. «Матер. по геол. ДВК», вып. 1, 1938.

Кудрин Л. Н. Стратиграфия, фауны и экологический анализ фауны палеогеновых и неогеновых отложений Предкарпатья. Изд-во Львовского унив., 1966.

Леонов Г. П. и Живаго И. В. О некоторых вопросах стратиграфии верхнеюрских отложений Дагестана. «Ученые записки МГУ», вып. 192, 1967.

Ли А. Б., Цирельсон Б. С., Степаненко Л. Н. Литология и условия накопления меловых отложений Кызылкумской впадины. «Тр. Ин-та геол. наук АН Каз. ССР», т. 16, 1966.

Мезозойские и кайнозойские отложения Ферганской и Иссык-Кульской впадин. Изд-во «Наука», 1965.

Мейнер В. В. О распределении эвапоритов в среднепалеозойских отложениях Северной Сибири. «Докл. АН СССР», т. 161, № 3, 1965.

Митин Н. Е. Новые данные о галогенной формации на Северо-Западном Кавказе. «Докл. АН СССР», т. 147, № 2, 1962.

Мухин Ю. В. О перспективах газонефтеносности Средне-Русского артезианского бассейна. «Геология газоносных районов СССР». «Тр. ВНИИГаз», вып. 22/30. Изд-во «Недра», 1964.

Палеогеография Молдавии. Изд-во «Карта Молдовенеска», 1965.

Панченко Д. Е. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности юго-запада Украины и Молдавии. Изд-во «Наукова думка», 1965.

Петров Н. П. Соленосные формации юга Средней Азии. «Проблемы геологии и полезных ископаемых Узбекистана». Ташкент, Изд-во «Наука», 1964.

Петросянц М. А. Возраст и условия накопления соленосных отложений Восточно-Чуйской впадины. «Изв. АН СССР», серия геол., № 6, 1966.

Пинкер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Изд-во «Наука», 1966.

Пластовые воды палеозойских отложений Куйбышевского Поволжья. Под ред. Зайдельсона М. И. и Кознина А. Н. «Тр. Куйбышевского гос. ин-та нефт. промышл.», вып. 22, 1963.

Пятков К. К., Пянковская И. А., Бухарин А. К., Быковский Ю. К. Геологическое строение Центральных Кызылкумов. Ташкент, изд-во «Фан», 1967.

Рогов Г. М., Плевако Г. А., Соломко Л. А. К вопросу гидрогеологии Кузнецкого бассейна. «Изв. Томского политехи. ин-та», т. 127, № 2, 1965.

Салаев С. Г., Алиев С. М. О гипсовых линзах Кобыстыана. «Докл. АН Азерб. ССР», № 9, 1955.

Семихатов М. А., Трапезников Ю. А. Юго-западная граница Сибирской платформы в венде и раннем кембрии. «Геотектоника», № 4, 1965.

Сухарев Г. М., Мирошников М. В. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений Кавказа. Гостоптехиздат, 1963.

Узембло В. В. Соляные месторождения и солепроявления восточных районов СССР. Изд-во «Недра», 1966.

Условия образования и особенности нефтегазоносности солянокупольных структур. Изд-во «Наукова думка», 1966.

Чалышев В. И., Варюхина Л. М., Молип В. А. Граница перми и триаса в красноцветных отложениях Северного Приуралья. Изд-во «Наука», 1965.

Черников О. А. Литология нижнекаменноугольных отложений юго-западного обрамления Западно-Сибирской низменности. Изд-во АН СССР, 1961.

Чуприч Н. Е., Алексеева П. П., Ковтунов Л. П., Ларченков А. Я. Девонские отложения Днепровско-Донецкой впадины. «Сов. геология», № 9, 1966.

Щербаков А. В., Смирнова Г. Н. Термогидрогеохимические особенности Русской платформы. Сб. «Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР». Изд-во «Наука», 1967.

Юдахин Ф. Н. Новые данные о глубинном геологическом строении восточной части Иссыккульской межгорной впадины. «Геология нефти и газа», № 9, 1966.

Якуцени В. П. Гидрогеология юго-востока Прикаспийской впадины в связи с нефтегазоносностью. Гостоптехиздат, 1961.

E. Литература по Азии (без территории СССР)

Васильев В. Г., Волхонкин В. С., Гришин Г. Л., Иванов А. Х., Маринов Н. А., Мокишцев К. П. Геологическое строение Монгольской Народной Республики. Гостоптехиздат, 1959.

Геологическое строение северо-западной части Тихоокеанского подвижного пояса. Изд-во «Недра», 1966.

Геология и минеральные ресурсы Японии. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1961.

Дуан Юнь-Хоу, Чжао Сюа-Тунь. Гидрогеологическая характеристика артезианского бассейна Джунгарии.—Дичжи сюэбао., Acta geol. Sinica, т. 44, № 1, 1964.

- Ерофеев Н. С. и Кузьмина Е. М. Основные черты геологического строения и нефтегазоносность Индии (обзор зарубежной литературы). «ВНИИОЭНГ», 1966.
- Калинин Н. А. Проблемы геологии нефти и газа Индии. Изд-во «Недра», 1966.
- Кришнан М. С. Геология Индии и Бирмы. Изд-во иностр. лит., 1954.
- Крылов М. М. Краткий обзор подземных вод Китая. Изд-во АН Узб. ССР, 1958.
- Маринов Н. А. и Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. Гостоптехиздат, 1963.
- Мартинсон Г. Г. О сопоставлении мезозойских континентальных отложений Монголии с другими районами Азии. «Матер. по геол. МНР». Изд-во «Недра», 1966.
- Попов В. Н. и Толстыхин Н. И. Минеральные воды МНР и их аналоги в СССР. «Матер. по геол. МНР». Изд-во «Недра», 1966.
- Синицын В. М. Палеогеография Азии. Изд-во АН СССР, 1962.
- Спейт О. Х. К. Индия и Пакистан. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит. 1957.
- Хуан Цзи-Цин. Основные черты тектонического строения Китая. (Предвар. выводы). «Сов. геология», № 9, 1961.
- Amsari H. J. Geology of southern Meyanch basin in Azarbayjan, Iran. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., v. 49, N 1, 1965.
- The development of ground water resources with special reference to deltaic areas. UNESCO, Water resources ser., N 24, 1963.
- Flathe H., Pfeiffer D. Hydrogeological mapping on the isle Madura, Indonesia. U. N. publ. Water Resources Ser., N 24, 1963.
- James G. A., Wynd J. G. Stratigraphic nomenclature of Iranian oil consortium agreement area. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 49, N 12, 1965.
- Juan V. C. Mineral resources of China. Econ. Geol., v. 46, pt. 2, 1946.
- Kleszkowski A. Hydrogeologia równiny Hopei. Warszawa, 1965.
- Kobayashi T. Geology and palaeontology of Southeast Asia. vol. I, Tokyo, 1964.
- Krishnan M. S. Salt tectonics in the Punjab Salt range, Pakistan. Bull. Geol. Soc. of Amer., v. 77, N 1, 1966.
- Rashid M. A., Hussain M., Master J. M., Meissner C. R. Records of the geological survey of Pakistan. vol. XIII, pt. 2, 1965.
- A Review of the Symposium on ground—water in India. Indian Minerals, v. 17, N 1, 1963.
- Roy B. C. The brine wells of Kharaghoda, Kathiawar. Records Geol. surv. India, v. 84, pt. 4, 1957.
- Schreiber A. Zur Geologie der Känozoischen Geosynklinale in Mittel- und Nordtaiwan (China). Geologisches Jahrbuch, Band 83, Hannover, 1965.
- Van Bemmelen R. W. The geology of Indonesia. vol. II, Economic geology, Hauge, 1949.

Ж. Литература по Австралии

- Вопросы геологии Австралии. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1965.
- Соболевская В. Н. Основные черты тектонического развития Австралии. «Геотектоника», № 5, 1965.
- Хиллс Е. Ш. Гидрология аридных и полуаридных областей Австралии. «Гидро-геология и гидрология аридной зоны земного шара». Изд-во иностр. лит., 1955.
- Audley—Charles M. G. Meozoic palaeogeography of Australia. Palaeogeogr. Palaeoclimatol., Palaeocol., v. 2, N 1, 1966.
- Australia's 5.000 foot water wells. Water Well. J., v. 18, N 10, 6; 1964.
- Chebotarev J. J. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. Geoch. Cosmoch. Acta, v. 8, 1955.
- Condon M. A. The geology of the Carnarvon Basin. Part 1. Pre—permian stratigraphy. Bull. Commonwealth Austral. Dept. Nat. Develop. Bur. Mineral Resources, Geol. and Geophys., N 77, 1965.
- David T. W. E. Geology of the Commonwealth of Australia. London, 1950.
- Freeman R. N. Oil exploration in the western Great Artesian Basin. Proc. Austral. Inst. Mining and Metallurgy, N 211, 1964.
- The geology of South Australia. Ed. Glassner M. F., Parkin L. W. Adelaide, 1958.
- Miles K. R. Origin and salinity distribution of artesian water in the Adelaide Plains, South Australia. Econ. Geol., v. 46, N 2, 1951.
- Murray G. E. Indigenous precambrian petroleum. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 49, N 1, 1965.
- Planalp R. N. There's new life in the dead heart of Australia. Oil and Gas Journ., v. 63, N 24, 1965.
- Review of Australia's Water Resources. 1963. Canberra, 1965.
- Schwarzbach M. Paläoklimatologisch eindrücke aus Australien. Geologische Rundschau, B. 54, N 1, 1965.
- Summary of data and results Carnarvon basin, Western Australia. Wandagee N 1 Well, Marilla N 1, Well Minderoo N 1 Well, 1965.

Summary of data and results Perth basin, Western Australia, Eneabla No. 1; Hill river Stratigraphic Wells, Woolmulla No. 1. Comm. of Australia, Departm. of National development, Bureau of mineral resources, Geology and Geophysics, Publ. N 54, 1964.

Underground water. Atlas of Australian Resources. Canberra, 1953.

Visser W. A., Hermes J. J. Geological results of the exploration for oil in Netherlands New Guinea. The Hague, 1962.

Wandoan No. 1, Queensland, Commonwealth of Australia, Dep. National Development, Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Publ. N 59, 1965.

Ward L. K. The occurrence, composition, testing and utilisation of underground water in South Australia, and the search for further supplies. Geol. Survey of South Australia, Bull. N 23, 1946.

3. Литература по Африке и Аравийскому полуострову

Бишай Н. З. Промышленные подземные воды побережья Суэцкого залива. «Изв. вузов», Геология и разведка, № 2, 1965.

Варенцов М. И., Рябухин Г. Е., Кузнецов А. С. Новые нефтегазоносные области Северной Африки на территории Ливии. «Геология нефти и газа», № 6, 1961.

Варенцов М. И., Рябухин Г. Е., Кузнецов А. С. Западно-Африканская нефтегазоносная провинция. «Геология нефти и газа», № 2, 1962.

Дю Тойт А. Геология Южной Африки. Перев. с англ. Изд-во иностр. лит., 1957. Каэн Л. Геология Бельгийского Конго. Перев. с франц. Изд-во иностр. лит., 1958.

Рушди Сайд. Геология Египта. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1965.

Силин-Бекчурин А. И. Подземные воды Северной Африки. Изд-во АН СССР, 1962.

Трофимов Д. М., Булейшили Д. А., Ключко В. П. Осадочные бассейны юго-западной Сахары и перспективы их нефтегазоносности. «Матер. по геологии и нефтегазоносности Грузии», 1967.

Фрейташ А. Геология Мозамбика. Перев. с португальского. Изд-во «Мир», 1964.

Химида И. Х. Артезианские воды нубийских песчаников в Ливийской пустыне ОАР. «Изв. вузов», Геология и разведка, № 6, 1965.

Ambroggi R. P. Water under the Sahara. Scient. Amer., v. 214, N 5, 1966.

Archambault T. Les eaux souterraines de l'Afrique occidentale. Paris, 1960.

Bentor Y. K. Some geochemical aspects of the Dead See and the question of its age. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 25, N 4, 1961.

Bentor Y. K. Salt deposits of the Dead Sea area. Geol. Soc. Amer. Program 1962. Ann. Mtg. Houston, 170A, 1962.

Besairie H. Contribution a l'étude les sources minérales et deseaux souterraines de Madagascar. Rep. Malgache, Travaux du Bureau Géologique, N 92, 1959.

Besairie H. Gîtes minéraux de Madagascar. Annales géologiques de Madagascar. Fasc. No. XXXIV, 1966.

Beydoun Z. R. Geology of the Arabian Peninsula Eastern Aden Protectorate and part of Dhufar. US Geol. Surv. Profess. Paper 560—H, 1966.

Brewer P. G., Riley J. P., Culkin F. The chemical composition of the hot salty water from the bottom of the Red Sea. Deep—Sea Research, v. 12, N 4, 1965.

Carter G. S. The drilling investigation of the gypsum occurrences in the Kilwa district. Rec. Geol. Surv. Tanganyika, 1961 (1965), v. 11.

Defosser M. Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la Boucle du Niger. Mém. Bureau rech. géol. et minières, N 13, 1962.

De Kun N. The mineral resources of Africa. New York, 1965.

Dietrich J. Wody podziemne Egiptu. Ptzegl. Geol., 14, N 3, 1966.

Drouhin G., Schata A., Fishel V. C. Les bassins artésiens du nord de l'Afrique. Zone aride, N 23, 1964.

Furon R. Geology of Africa. London, 1963.

Furon R. Le Sahara. Géologie. Ressources minérales. Paris, 1964.

Grolée J., Poucharat P. L'hydrogeologie de la côte française des Somalis. Terres et eaux, 16, N 41, 1963.

Hancock W. A. The geography of Modern Africa. New York, 1964.

Haughton S. H. Stratigraphic history of Africa. South of the Sahara. New York, 1964.

Hecht F., Fürst M., Klitzsch E. Zur Geologie von Libyen. Geol. Rundschau, B. 53, N 2, 1964.

Jones J. R. Ground-water exploration and development in Libya. Water Well Journ., v. 29, N 2, 1966.

Knetsch G., Schata A., Degens E. T., Shazly M., Münnich K. O., Vögel J. C. Untersuchungen an Gründwassern der Ost-Sahara. Geol. Rundschau: B. 52, 1962.

Mohr P. A. The geology of Ethiopia. Asmara, 1961.

Nickel W. Über den Brunnenbau in der Republik Tschiad. Bau und Bauind... v. 19, N 11, 1966.

Nigeria. Ground water. Geol. Survey Research 1965, Chapter A. Geol. Surv. Prof. Paper 525—A, Wash., 1965.

Pellitier R. A. Mineral resources of South—Central Africa. London, 1964.

Powers R. W., Ramirez L. F., Redmond C. D., Elberg E. L. Geology of the Arabian Peninsula. Sedimentary Geology of Saudi Arabia. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 560—D, Wash., 1966.

Salt basins around Africa. London, 1965.

Stöcklin J. Salt deposits of the Middle East. Geol. Soc. Amer. Program 1962, Ann. Mtg., Houston, 184—A, 1962.

Transactions of the Geological Society of South Africa. vol. LXVI, Johannesburg, 1963.

Wolfart R. Zur Geologie und Hydrogeologie von Syrien. Hannover, 1966.

Глаea IX

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ РАССОЛОВ И СОЛЕНЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ С ГАЛОГЕННЫМИ ФОРМАЦИЯМИ

Второе необходимое условие проявления парагенезиса — наличие генетической связи между соответствующими геологическими образованиями, в рассматриваемом случае между рассолами и солеными водами седиментационных бассейнов, с одной стороны, и галогенными формациями, с другой стороны.

Только геологическими методами эта проблема не может быть решена. На это указывает длительная история работы многих исследователей, не давшая однозначных результатов. Причина в том, что эти исследователи искали решение проблемы только на основе геохимических признаков и прямого отождествления состава твердой и жидкой фаз. Такое тождество в подавляющем большинстве случаев наблюдается в отношении основного компонента состава рассолов и соленых вод — хлористого натрия. Но в составе рассолов и соленых вод имеются компоненты (кальций, йод, бром, литий и др.), которые в наблюдающихся их количественных проявленияхельзя непосредственно связать с веществом галогенных формаций. Это принималось как указание на отсутствие генетической связи между валовым минеральным веществом рассолов и соленых вод и минеральным веществом галогенных формаций. При этом упускалось из вида, что полного тождества состава минерализованных подземных вод и галогенных пород в общем случае быть не может из-за неизбежной смены термодинамической обстановки нахождения галогенных формаций и с ними генетически связанных рассолов на разных стадиях их геологической истории. Погружение галогенных формаций из гипергенной обстановки, в которой они формировались, в эпигенетическую обстановку, характеризующуюся относительно повышенными давлениями и температурами, обусловливает разные реакции, подвижность макро- и микрокомпонентов твердой и жидкой фаз, степень химического и физико-химического их взаимодействия с веществом вмещающих горных пород.

Никто например, не сомневается в генетической связи «железных шляп» с эндогенными сульфидными телами, несмотря на очень существенную разницу их вещественного, минералогического и химического состава. А вот возможность существенного изменения хотя бы микрокомпонентного состава рассолов и соленых вод в ходе их миграции от соляных тел не только ставится под сомнение, но нередко просто отвергается без указания убедительных данных и теоретического обоснования.

Проблема генетической связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями, развитыми в этих бас-

сейнах, может быть решена методами термодинамики и, в частности, достаточно строгое и однозначное ее решение можно получить на основе термодинамического метода химических потенциалов. Метод этот дает возможность определить направление развития природных систем и явлений и, в частности, направление физико-химического переноса растворенного в подземных водах минерального вещества. В качестве исходного положения в рассматриваемом случае можно принять следующий принципиальный вывод химической термодинамики: неоднородность химического потенциала в разных точках гомогенной системы или в разных фазах гетерогенной системы обуславливает самопроизвольный перенос вещества в направлении от больших величин химического потенциала к меньшим. Так создаются потоки вещества, которые замирают только при наступлении термодинамического равновесия, т. е. такого состояния системы, при котором во всех ее макроскопических частях температура, давление и химические потенциалы всех компонентов ее состава однородны.

Как мы уже знаем, химический потенциал i -го компонента состава термодинамической системы, независимо от ее фазово-агрегатного состояния, зависит от температуры и давления в пределах системы и от концентрации i -го компонента *:

$$\mu_i = -\bar{s}_i \cdot T + p \cdot \bar{v}_i + RT \cdot \ln c_i, \quad (9.1)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i , \bar{s}_i — его парциальная мольная энтропия, \bar{v}_i — его парциальный мольный объем, T — абсолютная температура, p — давление, R — газовая постоянная, c_i — концентрация i -го компонента.

В реальных растворах вместо мольной концентрации i -го компонента в уравнение (9.1) вводится его активность a_i ,

$$a_i = c_i \cdot f_i, \quad (9.2)$$

где f_i — коэффициент активности i -го компонента.

В данной работе нас интересует только история хлористого натрия, поэтому в последующем изложении под i -ым компонентом растворов имеется в виду хлористый натрий.

Температура и давление в седиментационных бассейнах и в тех их макроскопических частях, которые будут нами выделяться в качестве термодинамических систем, являются результатом проявления планетарных полей — поля тяготения и геотермического поля, — источники которых располагаются не только за пределами седиментационных бассейнов и тем более рассматриваемых термодинамических систем, но и за пределами земной коры. Эти поля, действуя как внешние силы, определяют существование в пределах указанных бассейнов градиентов температуры и гидростатического давления. Так как скорости изменения этих полей в геологическое время столь медленны, что температуры и давления в седиментационных бассейнах успевают в каждый момент времени приобрести значения, соответствующие их значениям за пределами бассейнов, то можно принять, что распределение температур и давлений в них является квазистационарным.

Следовательно, температура и давление, входящие в уравнение (9.1), представляют собой квазиравновесную геотермическую температуру и квазиравновесное гидростатическое (или геостатическое) давление.

Наконец, активность хлористого натрия представляет собой его реальную концентрацию в подземных водах седиментационных бассей-

* Как отмечалось, мы пренебрегаем электрическими, магнитными и гравитационными силами, влияние которых на макроскопические процессы в природных растворах ничтожно мало.

нов с поправкой на отклонение от идеальных растворов (в виде коэффициента активности).

С учетом сказанного уравнение (9.1) перепишем в виде полного дифференциала:

$$d\mu_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dp + RT \ln a_i. \quad (9.3)$$

Методов измерения химических потенциалов природных вод пока не существует. Их вычисление на основе уравнения (9.3) невозможно, так как последнее представляет собой формальную математическую зависимость, а не точное функциональное соотношение химического потенциала и определяющих его величин. Поэтому химические потенциалы используются в настоящее время в основном для теоретических выводов, что, разумеется, не снижает их научной ценности.

В гидрогоеохимических исследованиях химические потенциалы могут быть использованы без всяких ограничений для теоретического анализа таких макроскопических частей седиментационных бассейнов, которые можно рассматривать как изобарно-изотермические системы. В таких системах направление миграции минерального вещества определяется только градиентом концентрационно-зависимой части химического потенциала, так как в этом случае:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i. \quad (9.4)$$

Применение химических потенциалов для изучения любых реальных гидрогоеохимических систем требует оценки в каждом конкретном случае роли давления и температуры, что очевидно из уравнения (9.3). Практически эта задача пока не разрешима. Можно лишь попытаться определить порядок чисел, характеризующих вклад каждого члена правой части уравнения (9.3) в величину химического потенциала.

С этой целью, исходя из свойств полного дифференциала (уравнение 9.3), можно написать:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, a_i} = -\bar{s}_i \quad (9.4, a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, a_i} = \bar{v}_i \quad (9.4, b)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln a_i} \right)_{p, T} = RT. \quad (9.4 \text{ в})$$

В этих уравнениях $d\mu_i/dT$ вычисляется в предположении, что a_i и p постоянные. $d\mu_i/dp$ — в предположении, что a_i и T постоянные, а $d\mu_i/d\ln a_i$ — в предположении, что T и p постоянные.

При характерном для седиментационных бассейнов небольшом изменении температуры ΔT и небольших интервалах изменения глубин:

$$\Delta \mu_i = \mu_{T_2} - \mu_{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \bar{s}_i dT = -\bar{s}_i (T_2 - T_1). \quad (9.5)$$

Парциальная молярная энтропия хлористого натрия \bar{s}_i составляет 27,6 кал/град·моль ($t=25^\circ\text{C}$, $p=1\text{ atm}$). Величина \bar{s}_i меняется в зависимости от температуры: например, при температуре 100°C она равна 44,4 кал/град·моль. Из уравнения (9.5) следует, что в интервале варьирования температуры от 25 до 100°C изменение температуры на 1°C влечет за собой изменение величины химического потенциала в пределах от 27,6 до 44,4 кал/моль. При геотермической ступени, равной в среднем 33 м на 1°C , химический потенциал изменяется в пределах от 0,82 до 1,34 кал/моль с увеличением глубины на один метр.

Интегрирование уравнения (9.4, б) дает:

$$\Delta\mu_i = \mu_{p_2} - \mu_{p_1} = \int_{p_1}^{p_2} \bar{v}_i dp = \bar{v}_i(p_2 - p_1), \quad (9.6)$$

так как парциальный удельный объем \bar{v}_i у жидкостей и твердых тел от давления зависит очень мало.

В стандартных условиях ($p=1 \text{ atm}$, $t=25^\circ \text{C}$) парциальный молярный объем хлористого натрия в водном его растворе составляет 19,4 $\text{см}^3/\text{моль}$. Посредством уравнения (9.6) определяем, что при изменении давления на 1 атм изменение величины химического потенциала приближенно равно 19,4 $\text{см}^3 \cdot \text{атм}/\text{моль}$, или же 0,47 $\text{кал}/\text{моль}$. В пересчете на один метр водяного столба это составляет около 0,047 $\text{кал}/\text{моль}$.

Изменение величины химического потенциала растворенного хлористого натрия в зависимости от концентрации последнего можно оценить следующим образом.

В общем случае для растворов, находящихся в изобарно-изотермических условиях, справедливо уравнение:

$$dG = \mu_1 \cdot dm_1 + \mu_2 \cdot dm_2 + \dots + \mu_n \cdot dm_n, \quad (9.7)$$

где G — свободная энергия раствора, $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ — химические потенциалы компонентов раствора, m_1, m_2, \dots, m_n — массы компонентов.

Если все компоненты раствора, включая растворитель, остаются неизменными при изменении концентрации i -го компонента, то уравнение (9.7) приобретает вид:

$$dG_i = \mu_i dm_i. \quad (9.8)$$

Из этого уравнения следует, что при прибавлении в раствор одного моля i -го компонента изменение свободной энергии раствора ΔG_i будет равно химическому потенциалу этого компонента μ_i . Строго говоря, уравнение (9.8) применимо к однокомпонентным системам, но приближенно его можно распространить и на разбавленные растворы.

Изменение свободной энергии одного моля хлористого натрия в его водном растворе при $t=25^\circ \text{C}$ и $p=1 \text{ atm}$, по табличным данным, составляет 93 961 $\text{кал}/\text{моль}$. В соответствии с уравнением (9.8) это число можно принять в качестве приближенной оценки изменения величины химического потенциала хлористого натрия при изменении концентрации последнего на один моль и при стандартных давлении и температуре.

Чтобы оценить изменение величины химического потенциала хлористого натрия в подземных водах реальных бассейнов в зависимости от глубины, приведем эмпирические данные, характеризующие распределение концентрации хлористого натрия в вертикальном разрезе некоторых седиментационных бассейнов (табл. 37).

В этой таблице под гидрохимической ступенью понимается расстояние в метрах по вертикали, на котором концентрация хлористого натрия изменяется на один моль, т. е. на 58,45 $\text{г}/\text{л}$. Гидрохимическая ступень вычисляется по формуле:

$$\Delta h_r = \frac{58,45 (h_2 - h_1)}{c_2 - c_1}, \quad (9.9)$$

где h_2 и h_1 — нижняя и верхняя глубины опробования скважины, c_2 и c_1 — концентрация хлористого натрия на этих глубинах.

Гидрохимическая ступень имеет отрицательный знак, если соленость воды уменьшается с глубиной.

Из табл. 37 следует, что гидрохимическая ступень варьирует по своей абсолютной величине в очень широких пределах — от 10 до ~ 2000 (в рассматриваемых бассейнах). Но наиболее часто встреча-

Таблица 37

**Возможные величины гидрохимической ступени
в седиментационных бассейнах**

Местоположение скважины	Глубина гидрохимического опробования, м	Концентрация хлористого натрия, г/л	Гидрохимическая ступень Δh_2 , м/моль
Советск, Кировская область	520	1,96	800 10
	1967	105,8	
	1980	181,5	
Бакинский архипелаг, Аляты-море, скв. 4	49	53,6	248 -175
	665	198,0	
	780	203,0	
	1132	86,0	
Керки-даг, Туркмения	613	77,3	1990
	3306	156,2	
с. Тростяново, Рязанской обл.	499	51,0	64
	563	109,2	

ются, по-видимому, ее значения, равные первым десяткам или сотням м/моль.

Ясно, что на ее величину одновременно оказывают влияние такие термодинамические параметры, как температура, давление, концентрация.

При изменении концентрации хлористого натрия на один моль его свободная энергия изменяется на 93 961 кал. Это число, как указывалось выше, можно принять в качестве приближенной оценки величины изменения химического потенциала хлористого натрия в его водном растворе при изменении концентрации на один моль. Сопоставление этого числа с крайними значениями гидрохимической ступени (10 и 1990 м/моль) показывает, что в рассматриваемых бассейнах величина химического потенциала изменяется при увеличении глубины на 1 метр в пределах 9396 — 47 кал/моль. Но по своему порядку эти числа существенно превышают числа, характеризующие возможное влияние температуры и давления на изменение химического потенциала с глубиной (0,82—1,34 и 0,047 кал/м·моль соответственно).

Следовательно, в первом приближении можно считать, что изменение химического потенциала минерального вещества в подземных водах, прослеживаемое в вертикальном разрезе седиментационных бассейнов, является в основном результатом изменения концентрационно-зависимой его части ($RT \cdot \ln a_i$).

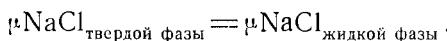
Поэтому в большинстве тех случаев, когда необходимо качественно оценить направление миграции хлористого натрия в подземных водах седиментационных бассейнов, влиянием температуры и гидростатического давления можно пренебречь, полагая, что хлористый натрий мигрирует от больших величин его активности (и, как правило, — концентраций) к меньшим, так как химический потенциал является в первую очередь функцией концентрации.

Однако известно, что концентрация хлористого натрия в подземных водах седиментационных бассейнов, содержащих в своем чехле или фундаменте галогенные формации, как правило, увеличивается в сторону этих формаций, достигая максимума на их границах.

Так как химический потенциал любого чистого вещества в твердом или жидком состоянии всегда больше химического потенциала этого же вещества, растворенного в жидкости, то наибольшая его величина

будет наблюдаться в его насыщенном растворе, который сплошной пленкой обволакивает твердое тело и находится в химическом с ним равновесии.

Состоянию химического равновесия соответствует равенство:



Это означает, что хлористый натрий должен перемещаться в направлении от галогенной формации, ибо его химический потенциал непрерывно уменьшается в этом направлении.

Но означает ли непрерывное уменьшение химического потенциала хлористого натрия от его максимальной величины на границе с твердой галогенной фазой до минимальной величины в наиболее удаленной от твердой фазы части раствора, что растворенный хлористый натрий генетически связан с хлористым натрием твердой фазы? Да, означает, так как наличие градиента химического потенциала любого вещества и в гомогенных системах и в гетерогенных системах неизбежно влечет за собой направленный диффузионный перенос вещества в сторону меньшего химического потенциала. Этот перенос замирает только при температуре жидкого азота ($-209,86^{\circ}\text{C}$). При этой температуре практически прекращается тепловое движение частиц вещества.

Такие температуры природе не свойственны, поэтому диффузия является всюдным физико-химическим процессом миграции вещества как в косных, так и в живых телах нашей планеты, в любых их агрегатных состояниях — газообразных, жидких, твердых. Макроскопическая диффузия отчетливо проявляется при диффузионном растворении хорошо растворимых пород, к которым в первую очередь относятся хлоридные породы. В существующих геологически длительное время гидрохимических системах наличие градиента концентрации растворенного вещества термодинамически возможно только тогда, когда происходит непрерывное диффузионное перемещение этого вещества в сторону меньшей его концентрации. Этот процесс неминуемо вызовет непрерывное обновление и замену растворенного минерального вещества в каждом элементарном объеме бассейна за счет диффузионного притока его новых порций из прилежащих элементарных объемов с его более высокой концентрацией.

Это означает, что в пределах гидрохимических полей дотретичных и соленосных третичных бассейнов, которые характеризуются закономерным уменьшением концентрации хлористого натрия от места его концентрированного нахождения в одном или нескольких направлениях, основная масса растворенного хлористого натрия имеет один и тот же источник в виде галогенных формаций, т. е. генетически едини с минеральным веществом этих формаций.

Следовательно, второе необходимое условие парагенетической связи рассолов и соленых вод с галогенными формациями также можно признать доказанным.

Обобщая оба доказательства, сформулируем следующий принципиальный вывод: рассолы и соленые воды докайнозойских седиментационных бассейнов парагенетически связаны с галогенными формациями; рассолы и соленые воды кайнозойских бассейнов или парагенетически связаны с галогенными формациями, или являются реликтами седиментационных рассолов и соленых вод.

Приведенный анализ позволяет называть рассмотренную карту (рис. 8.1) уже не условной картой парагенезиса рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями, а реальной, отвечающей действительности.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОЛЕНОСТИ ГЛУБОКИХ ПЛАСТОВЫХ ВОД ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА

Западно-Сибирский седиментационный бассейн относится к числу бассейнов, в которых, по имеющимся в настоящее время данным, регионально распространены соленые пластовые воды (на отдельных площадях известны и рассолы с соленостью до 80 г/л), а галогенные формации не обнаружены. Происхождение соленых вод не выяснено.

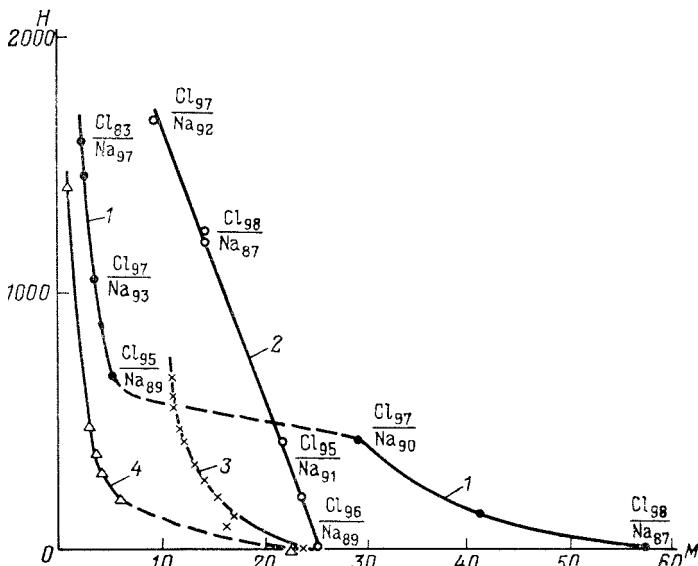


Рис. 10.1. Типы кривых изменения солености подземных вод в вертикальном разрезе Западно-Сибирского бассейна:
H — высота над нижним интервалом опробования вод первого водоносного комплекса, м; M — соленость подземных вод, г/л;

1 — Коллашевская скважина 2-Р; 2 — Саргатская скважина 1-Р; 3 — Яковлевская скважина 1-Р; 4 — Чулымская скважина 1-Р

а между тем этот бассейн является крупнейшим артезианским бассейном земного шара. Поэтому выяснение генезиса минерального вещества этих вод представляет интерес не только для решения вопроса о том, является ли бассейн исключением из сформулированного выше правила, но и для познания гидрогоеохимических особенностей бассейна.

Основываясь на ряде работ («Геология Тургайского прогиба», 1964; «Геология СССР», т. 44, 1964; «Геология Тургайского прогиба», 1967; Маврикий, 1962; Торгованова и др., 1960), отметим некоторые особенности в гидрогоеохимическом строении Западно-Сибирского артезианского бассейна, которые дают, как нам кажется, достаточно определенные указания на генезис минерального вещества глубоких соленых вод этого бассейна.

1. За исключением площадей, примыкающих к областям питания, глубокие подземные воды с общей минерализацией свыше 3 г/л распространены на всей территории бассейна. Приурочены они к отложениям мезозойского и палеозойского возраста. В составе этих вод, независимо от величины их минерализации, резко преобладает хлористый натрий (60—95%).

2. В южной половине бассейна соленость подземных вод закономерно уменьшается снизу вверх (рис. 10.1)*. Наибольшую соленость

* Данные заимствованы из работы Торговановой и др., 1960.

имеют здесь воды, приуроченные к палеозойским отложениям складчатого фундамента, которые вместе с нижнемезозойскими осадками (до рэт-лейаса включительно) образуют первый снизу водоносный комплекс бассейна. Соленость вод этого комплекса варьирует по площади бассейна, достигая 50—80 г/л в Чулымской, 24—31 г/л в Иртышской и 20—22 г/л в Тобольской его частях.

3. Уменьшение солености подземных вод происходит за счет уменьшения концентрации хлористого натрия без существенного изменения их состава (см. рис. 10.1, кривые 1 и 2). Вследствие этого в вертикальном разрезе бассейна подземные воды характеризуются отчетливо выраженным градиентом концентрации хлористого натрия.

4. Воды нижнего водоносного комплекса локально обогащены сульфатными солями. В водах вышележащих комплексов их концентрация заметно уменьшается (табл. 38).

Таблица 38

**Медианные концентрации хлора и сульфата
в подземных водах бассейна**

Анионы (мг/л)	Водоносные комплексы, число анализов						
	Pz + Mz ₁	J + Cr ₁ V	Cr ₁ V + I	Cr ₁ ap	Cr ₁ I	Cr ₁ Cm	Cr ₂ Cn + st
	23	68	48	69	8	57	9
Cl	10 958	10 774	10 640	7211	7382	6454	2022
SO ₄	11,0	3,0	6,8	5,1	3,3	4,1	85,0

Растворенное в пластовых водах минеральное вещество, в том числе хлористый натрий, находится под воздействием концентрационного, геотемпературного и гравитационного полей. Два последних поля действуют в противоположных направлениях, поэтому суммарный эффект их воздействия на величину химического потенциала растворенного вещества не может быть значительным (как отмечалось, вклад градиентов температуры и давления, свойственных седиментационным бассейнам, в величину химических потенциалов в общем случае мал сравнительно с эффектом концентрационного градиента).

По этой причине в первом приближении можно принять, что реальное гидрохимическое поле Западно-Сибирского бассейна есть поле изобарно-изотермическое и поэтому к нему с достаточной для практических рассмотрений точностью применимо уравнение (9.4, в). Но это означает, что основной компонент химического состава подземных вод бассейна — хлористый натрий — диффузионно мигрирует в направлении снижения его активности (и концентрации), т. е. снизу вверх. Понятно, что его диффузия по падению и простираннию пласта под влиянием градиента концентраций не требует сделанного выше допущения о приближенно изобарно-изотермическом характере глубоких пластовых вод.

Мощность диффузионной зоны в вертикальном направлении составляет 1,5—2 км. Простые расчеты показывают, что формирование диффузионной зоны такой мощности за счет процессов молекулярной диффузии могло произойти лишь за многие миллионы лет. Продолжительность этого времени вполне реальна, так как наличие мощной толщи водоупорных отложений в верхней половине разреза бассейна исключает сколько-нибудь значительную роль фильтрационной диффузии в вертикальном направлении.

В гетерогенных системах твердое минеральное вещество — природный раствор, длительность существования которых составляет миллионы лет, наличие градиента концентрации растворенного вещества предполагает наличие неисчерпаемого за это время источника диффундирующих солей. В рассматриваемом бассейне

диффузионно рассеивается преимущественно хлористый натрий. Это означает, что в недрах бассейна должны существовать достаточно большие его скопления, вероятно, в виде галогенных образований, так как иные формы концентрированного нахождения хлористого натрия геологам неизвестны. Их не может быть среди юрских преимущественно пресноводных, часто угленосных отложений.

Поэтому неизбежно возникает предположение, что источник галогидных солей должен находиться в складчатом палеозойском фундаменте или в его переходном этаже. Прямые указания на наличие в составе отложений фундамента галогенных образований известны только на востоке бассейна, где Елогуйская опорная скважина на глубине 1507—1632 м вскрыла толщу верхнекембрийских доломитов с включениями ангидритов (Драгунов и др., 1967). Западнее таких образований пока не обнаружено, но имеются основания полагать, что на юге бассейна на отдельных участках фундамента распространены существенно сульфатные, а местами, возможно, и хлоридные породы предположительно каменноугольного или девонского возраста.

В самом деле, западная часть бассейна находится в пределах субмеридионального пояса каменноугольного галогенеза, который прослеживается по уже выявленным галогенным породам от северных отрогов Тянь-Шаня через Тургайский прогиб, Тенгизскую впадину и Восточный Урал (Багарякское и Магнитогорское месторождения каменноугольных сульфатных пород) до Новой Земли и далее через Землю Франца Иосифа и Шпицберген до Гренландии и арктических островов Канады (рис. 10.2). Восточная же часть бассейна, а может быть и вся его территория, находится в поясе девонского галогенеза, который протягивается от Чу-Сарысуйской и Тувинской депрессий через Минусинские и, возможно, Кузнецкую впадины до Таймыра и Северной Земли, а далее до арктических островов Канады и многих крупных седиментационных бассейнов Северной Америки (Западно-Канадский, Западный Внутренний).

Специально подчеркнем, что гипсы и ангидриты каменноугольного возраста уже вскрыты многими скважинами в северной части Тургайского прогиба (западнее оз. Кушмурун) на глубинах до 800—1200 м («Геология Тургайского прогиба», 1964). Наибольшая вскрытая их мощность достигает здесь 150—180 м. В пределах Урало-Казахского краевого прогиба развита красноцветная гипсоносная толща, условно относимая к девону. Выше здесь развиты карбонатно-терригенные породы карбона с прослоями гипса и ангидрита.

Таким образом, выявленные площади распространения галогенных пород со всех сторон окаймляют Западно-Сибирскую плиту и приурочены ко впадинам как в герцинском, так и в каледонском складчатых комплексах (а на востоке и в байкальском), слагающих обрамления плиты (рис. 10.3). Краевые части складчатого фундамента плиты составляют единое целое с Уральской складчатой герцинской системой на западе и с Центрально-Казахстанской зоной каледонской складчатости на юге, являясь погребенным их продолжением. В свете имеющихся данных представляется несомненным, что в палеозойское время и плита (или по крайней мере ее краевые части), и южное и западное ее обрамления развивались по единому геолого-структурному плану в сходных климатических условиях. Это означает, что в установленных в фундаменте плиты глубоких впадинах и грабенах, выполненных палеозойскими отложениями, могут находиться и галогенные формации. На это указывает, в частности, одинаковая гидрохимическая структура пластовых вод мезозойского чехла Западно-Сибирского и Тургайского артезианского бассейнов. Но, как указывалось выше, в палеозойском складчатом фундаменте Тургайского бассейна установлено довольно широкое распространение гипсов и ангидритов.

По сообщению В. М. Швеца и Ю. Б. Селецкого, в подземных водах мезозойских отложений юго-западной части бассейна обнаружены относительно высокие концентрации лития. Как известно, литий является характерным спутником галогениевых образований. Так что его обнаружение свидетельствует о наличии в фундаменте Западно-Сибирской плиты указанных образований.

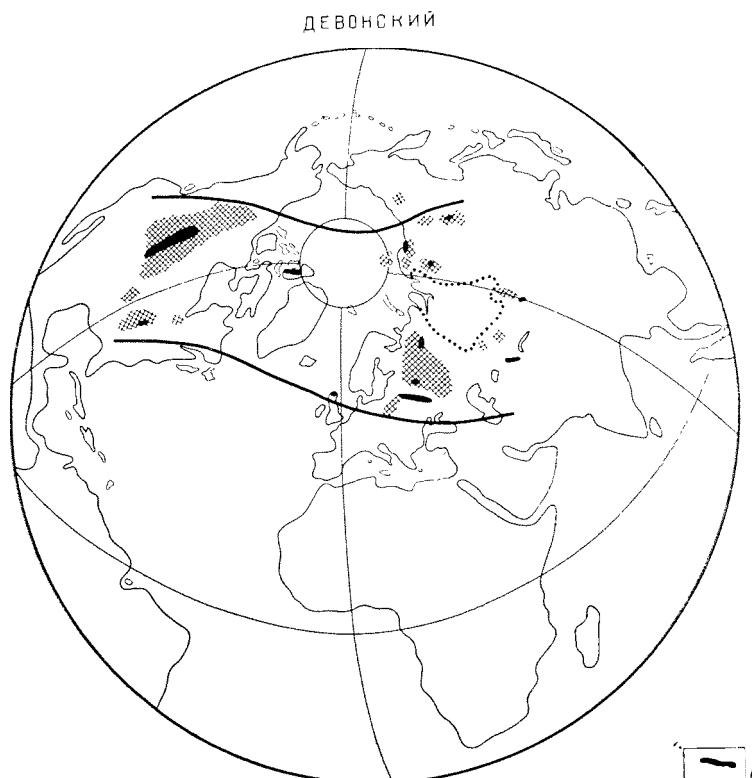


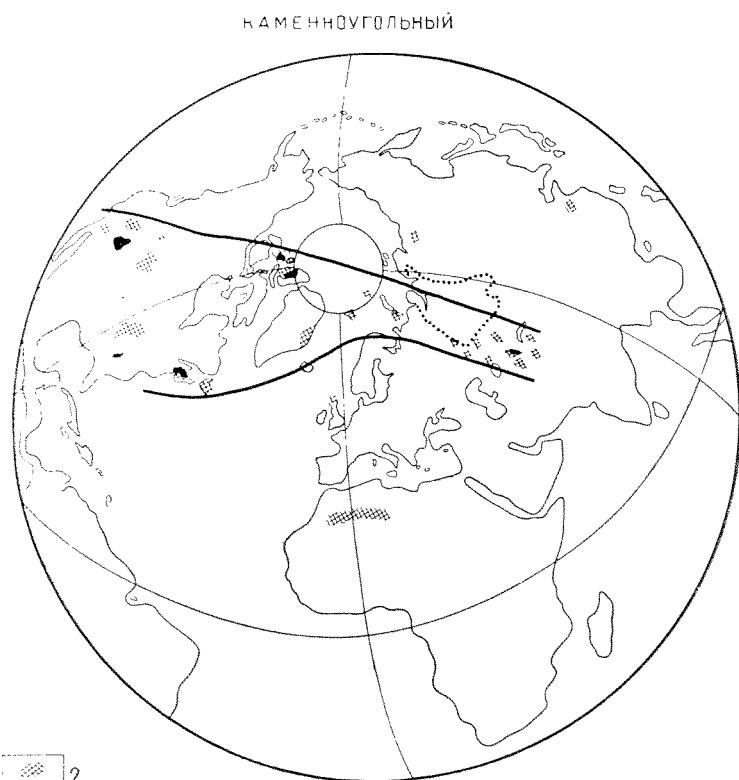
Рис. 10.2. Пояса галогенеза (по F. Lotze)
1 — хлоридные породы;

Возможно, что сульфатно-хлоридные породы связаны преимущественно со впадинами в пределах каледонской складчатости, а существенно сульфатные — со впадинами в пределах герцийской складчатости. На существенное значение последних в составе галогенных образований, по крайней мере в верхней части их разреза, указывает ряд фактов.

1. Воды первого сиизу водоносного комплекса имеют относительную небольшую соленость (до 20—80 г/л), в то время как в других бассейнах воды, занимающие аналогичную позицию и формирующиеся за счет выщелачивания каменной соли, характеризуются соленостью до 200—300 г/л и больше. Не исключено, конечно, что в более глубоких мульдах могут находиться и крепкие рассолы, как это имеет место в Тенгизской и других впадинах Центрального Казахстана.

2. Концентрация сульфатных солей в водах этого комплекса относительно повышена (см. табл. 35), а это совсем не свойственно водам, солевой состав которых парагенетически связан с залежами каменной соли.

В этой связи следует заметить, что данный факт служит еще одним доказательством диффузионного происхождения солености подземных вод бассейна, так как в природе нет ни одного процесса, кроме диффузионного выщелачивания галогенных пород, который мог бы обусловить обогащение вод сульфатными солями в восстановительной обстановке. В этой обстановке сульфаты не могут диффузионно мигрировать



с дополнениями и изменениями автора):

2 — сульфатные породы

на значительные расстояния, подвергаясь химической и биохимической редукции.

3. Вышеперечисленные галогенные образования представлены преимущественно гипсовово-ангибитовыми породами.

4. Диффузионное выщелачивание сульфатных пород сопровождается накоплением в водах хлористого натрия даже в окислительной обстановке. Например, грунтово-напорные воды сарматских и тортонаских гипсовых отложений Устюрта имеют хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый состав (хлора 49—82%, натрия 56—79%) при минерализации до 15—30 г/л. Значение в составе вод хлористого натрия увеличивается по мере повышения их концентрации.

Сказанное позволяет рассматривать хлористый натрий в составе глубоких подземных вод бассейна как результат его диффузионного выщелачивания из эвапоритов палеозойского фундамента, сложенных сульфатными или хлоридными породами, или теми и другими вместе.

Далее следует заметить, что диффузионное рассеяние хлористого натрия от мест его концентрированного нахождения должно происхо-

дить не только в вертикальном направлении, но и в направлении движения подземных вод. В последнем случае основное значение имеет фильтрационная диффузия, которая обусловливает перенос растворенного вещества в геологическое время на десятки и сотни километров. Именно этим процессом можно объяснить повсеместное засоление подземных вод бассейна, а также нахождение относительно более мине-

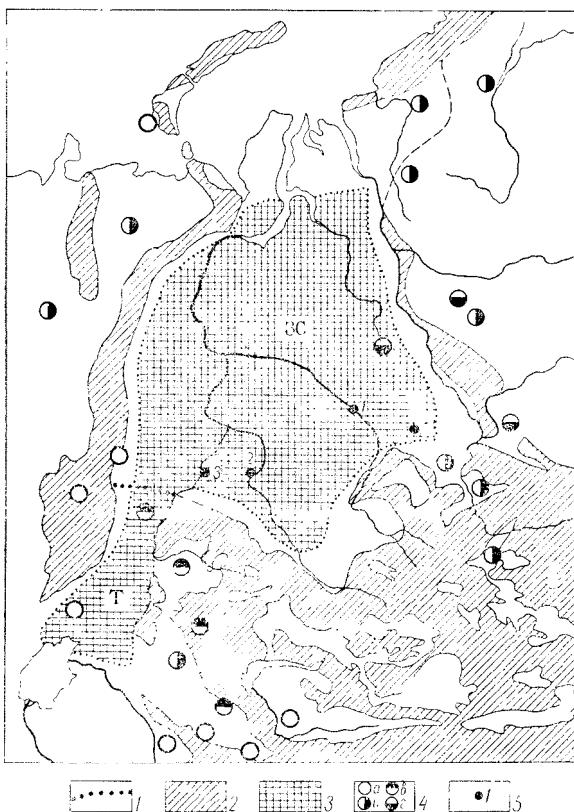


Рис. 10.3. Схема Западно-Сибирского и Тургайского артезианских бассейнов:

1 — граница Западно-Сибирского (ЗС) и Тургайского (Т) бассейнов; 2 — выступы складчатых комплексов; 3 — площади распространения подземных вод с минерализацией выше 3 г/л в палеозойских и мезозойских породах; 4 — установленные площади развития галогенистых пород: а) каменноугольных, б) девонских, в) каменноугольно-девонских, г) кембрийских; 5 — скважины и их номера

риализованных вод в средней части вертикального разреза бассейна, как это наблюдается на Березовской и других площадях.

Таким образом, косвенные геологические данные показывают, что наблюдалась в настоящее время соленость пластовых вод Западно-Сибирского артезианского бассейна образовалась за счет диффузионного выщелачивания и рассеяния хлористого натрия, содержащегося в галогенных образованиях палеозойского складчатого фундамента.

Обоснованность этого вывода можно проверить путем сопоставления гидрогеохимической структуры Западно-Сибирского и Большого Австралийского бассейнов, идентичных по основным геолого-структурным, геолого-историческим и гидродинамическим признакам. Такой сравнительный анализ изучаемых объектов, широко используемый во многих естественных науках и почти не используемый в гидрогеологии, нередко ведет к получению убедительных решающих доводов.

Оба бассейна представляют собой эпипалеозойские платформы и имеют вид огромных плоских чащ, заполненных осадками платформенного чехла мезозойского и кайнозойского возраста. Максимальная мощность чехла в Западно-Сибирском бассейне 3—4 км, а чехла в Австралийском бассейне 2—4 км.

Складчатый фундамент обоих бассейнов представлен разновозрастными образованиями: байкалидами, каледонидами и герцинидами (Соболевская, 1965; David, 1950). Палеозойские породы фундамента сильно дислоцированы и метаморфизованы, прорваны изверженными породами.

В обоих бассейнах широко развиты грабенообразные прогибы и впадины, заполненные осадочными породами разного возраста, формирование которых происходило в переходный от геосинклинали к платформе период. Литолого-формационный облик этих образований в обоих бассейнах резко различный. В впадинах Б. Австралийского бассейна развиты континентальные песчано-глинистые отложения триасового и пермо-карбонового, а на западе бассейна, возможно, и девонского возраста. Отложения эти часто содержат прослои угля и растительные остатки. На крайнем востоке бассейна пермские отложения включают прослои озерных известняков. Среди пермских и каменноугольных отложений развиты континентальные ледниковые фации. Для девона характерны красноцветные пелиты и песчаники, формировавшиеся в пресноводных озерах и лагунах. Отложения фундамента и переходного этажа галогенных пород не содержат.

В Западно-Сибирском бассейне переходные образования представлены вулканогенными и осадочными морскими и континентальными отложениями. Изучены они слабо. На востоке бассейна к ним следует, вероятно, отнести верхнекембрийские — нижнеордовикские красноцветные мергели и известняки с прослойями доломитов и ангидрита. На востоке Урала, в Магнитогорском и Багарякском районах, развиты пестроцветные лагунно-континентальные отложения среднего карбона, заключающие пластообразные залежи гипса (Иванов и др., 1960). По аналогии с Тургайским прогибом, обособление которого от Западно-Сибирского бассейна произошло только в конце кайнозоя, можно полагать, что во впадинах герцинского и каледонского фундамента юга бассейна должны быть развиты терригенно-карбонатные и эфузивно-осадочные образования девона, карбона, перми и триаса. Отложения девона и карбона должны, вероятно, содержать доломиты и галогенные формации. На юго-западе бассейна эти формации пока не вскрыты, но имеющаяся геологическая информация не дает оснований отрицать их наличие.

Отложения чехла в обоих бассейнах начали формироваться только с юрского времени, когда на всей площади бассейнов установились платформенные условия. В Б. Австралийском бассейне эти отложения включают континентальные песчано-глинистые угленосные отложения юрского возраста, континентальные и морские песчано-глинистые отложения мела, континентальные пески и глины эоценца, в верхней части местами огипсованные и засоленные. В Западно-Сибирском бассейне нижняя и средняя юра представлены преимущественно континентальными угленосными отложениями. Верхняя юра и меловые образования сложены морскими, прибрежно-морскими и континентальными отложениями. Все отложения лишены галогенов и незасолены. Палеогеновые и неогеновые образования также включают морские, прибрежно-морские и континентальные песчано-глинистые отложения, иногда гипсонасные. Таким образом, разрезы чехлов обоих бассейнов довольно близки друг к другу, но в Западно-Сибирском бассейне морские отложения развиты более широко.

Гидрогеохимическая структура Западно-Сибирского бассейна охарактеризована выше. В Б. Австралийском бассейне в любых местах более глубокие водоносные горизонты содержат менее минерализованные воды, причем общая минерализация и содержание карбонатов и хлоридов с глубиной поникаются (табл. 39).

Таблица 39

**Соленость подземных вод
Б. Австралийского бассейна ***

Геологический возраст отложений	Глубина опробования, м	Соленость воды, г/л
Tr	20	12,5
Cr ₂	1200	2,8
Cr ₁	1350	2,2
J	1400	0,8

* По данным L. K. Ward, 1946.

Почти по всему разрезу бассейна распространены гидрокарбонатно-натриевые воды. Исключение составляют грунтовые воды, локально засолоняющиеся за счет процессов континентального испарения (Хиллс, 1955; Ward, 1946).

Таким образом, в Б. Австралийском бассейне, где палеозойские отложения заведомо не содержат галогенных образований, соленость подземных вод, в противоположность Западно-Сибирскому бассейну, где наличие палеозойских галогенных образований сомнений не вызывает, уменьшается сверху вниз от соленых грунтовых вод до солоноватых и пресных пластовых вод меловых, юрских и более древних водоносных комплексов. Это обстоятельство служит дополнительным и веским указанием на возможную генетическую связь солености глубоких подземных вод Западно-Сибирского бассейна с галогенными формациями. По этой причине исключение Западно-Сибирского бассейна из статистической выборки вполне обосновано.

ЛИТЕРАТУРА

- Геология и перспективы нефтегазоносности Тургайского прогиба. Изд-во «Недра», 1964.
 «Геология СССР». Том 44. Изд-во «Недра», 1964.
 Геология Тургайского прогиба и Приаралья. Изд-во «Недра», 1967.
 Драгунов В. И., Смирнов А. Л., Чернышева Н. Е. Нижнепалеозойские отложения в фундаменте восточной части Западно-Сибирской низменности. «Докл. АН СССР», т. 172, № 2, 1967.
 Маврицкий Б. Ф. Западно-Сибирский артезианский бассейн. Изд-во АН СССР, 1962.
 Соболевская В. Н. Основные черты тектонического развития Австралии. «Геотектоника», № 5, 1965.
 Смирнов С. И. О генезисе глубоких соленых вод Западно-Сибирского артезианского бассейна. «Матер. пятого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока». Иркутск — Тюмень, 1967.
 Торгованова В. Б., Дуброва Н. В., Кругликов Н. М., Лозовский М. Р., Помарнацкий М. А. Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири. Гостоптехиздат, 1960.
 Фотиади Э. Э. Новые данные о строении промежуточного (II структурного) яруса Западно-Сибирской плиты. «Докл. АН СССР», т. 174, № 4, 1967.
 Хиллс Е. Ш. Гидрология аридных и полуаридных областей Австралии. «Гидрогеология и гидрология аридной зоны земного шара». Изд-во иностр. лит-ры, 1955.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

РОЛЬ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ИСПАРЕНИЯ И МЕМБРАННЫХ ЭФФЕКТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Глава XI

ПРОБЛЕМА ВНУТРИПЛАСТОВОГО ИСПАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Начиная с 16 в. подземное испарение воды под влиянием внутреннего тепла Земли нередко рассматривалось как одна из возможных и даже главных причин образования родников, с одной стороны, и концентрирования минерального вещества в глубоких подземных водах, с другой стороны (Wisotzki, 1897).

Первая концепция была оставлена в конце 17 начале 18 в. под влиянием первых количественных водобалансовых исследований Мариотта и Галлея (конец 17 в.).

Вторая концепция сохранилась в учении о подземных водах до наших дней. Она нашла отражение в работах В. И. Вернадского (1931) и в ряде современных гидрогеологических работах (Альтовский, 1964; Кулаков, 1964; Ханин, 1963; Пиннекер, 1966). Однако значение этой концепции в научных построениях гидрогеологов нашего времени в общем невелико из-за явного несоответствия регионального гидрогеологического материала, полученного в последние десятилетия при глубоком бурении, возможным гидрохимическим проявлениям внутрипластового испарения подземных вод.

Следует подчеркнуть, что самые горячие подземные воды далеко не всегда являются самыми солеными. Например, очень горячие воды с небольшой соленостью распространены в недрах самых крупных артезианских бассейнов мира: Западно-Сибирском и Большом Австралийском. В первом из них соленость вод с глубиной увеличивается, а во втором уменьшается несмотря на весьма близкие геолого-гидрогеологические и геотермические условия. Такие же воды выведены бурением в Приташкентском, Прибайкальских, Сахалинском и многих других бассейнах напорных вод. Вместе с тем наиболее крепкие подземные рассолы связаны с платформенными всегда соленосными бассейнами, в пределах которых температура на самых больших глубинах не достигает даже 100° С (Иркутский, Московский, Припятский и другие бассейны).

Термодинамическая оценка внутрипластового испарения воды, явления чисто термодинамического, в литературе отсутствует.

До анализа проблемы отметим физические особенности процессов испарения воды (Вукалович и Новиков, 1962; «Физический энциклопедический словарь», 1963).

Парообразованием называют процесс перехода молекул H_2O из конденсированной фазы (жидкой или твердой воды) в газообразную (водяной пар). При этом можно различать следующие два вида парообразования: испарение (и сублимация) — парообразование со свободной поверхности жидкой (или твердой) воды; кипение — парообразование, происходящее в объеме жидкой воды при положительном гидро-

статическом давлении. Оно характеризуется возникновением пузырьков насыщенного пара, внутри которых происходит испарение жидкой воды *.

Пузырьки возникают на поверхности нагрева, а при наличии внутренних источников тепла и в объеме жидкости. Они быстро увеличиваются в размерах и всплывают к свободной поверхности воды, где, слияясь, образуют обособленную паровую fazу.

Более чем вековой опыт регионального изучения подземных вод до глубины 4—5 км и более однозначно указывает, что в седиментационных бассейнах все пустоты горных пород ниже уровня грунтовых вод заполнены водой, образующей регионально неразрывную макроскопическую систему. Неразрывность подземных вод в этой системе нарушается только локально, например в результате образования газовонефтяных скоплений.

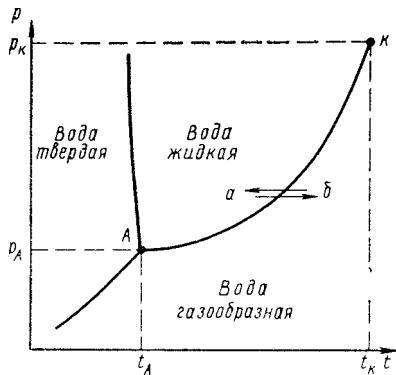


Рис. 11.1. Фазовая диаграмма воды на плоскости p — t :

A — тройная точка воды; K — критическая точка воды; p — давление; t — температура

температуры. При заданном внешнем давлении кипение происходит при температуре t_s , называемой температурой кипения. При t_s давление насыщенного пара p_s над кипящей жидкостью равно внешнему.

В седиментационных бассейнах каждый элемент их объемов (порода плюс заключенная в ее пустотах вода) находится в сфере непрерывного воздействия планетарных полей: гравитационного и геотермального.

Первое поле — поле силы тяжести Земли — определяет величину давления, под которым находятся твердая и жидкая фазы в любом элементе объема. Наблюдения показывают, что пластовое давление жидкой фазы до определенной глубины ниже ее водного зеркала равно гидростатическому, а ниже — приближается к литостатическому.

Это означает, что кипение воды в данном объеме седиментационного бассейна может происходить только тогда, когда температура воды не ниже t_s при наблюдаемом в этом объеме пластовом давлении, поскольку последнее определяет давление насыщенного водяного пара.

Температуру кипения воды t_s для любого пластового давления можно определить по таблицам термодинамических свойств воды и водяного пара.

Таблицы эти составлены по данным экспериментального изучения парообразования свободной воды. Однако теоретические и экспериментальные исследования испарения воды со свободной поверхности и с поверхности пористых сред показали, что строение междуфазового пограничного слоя, кинетика и удельная теплота испарения в обоих случаях практически не различаются (Казанский, 1965; Лыков и Гряз-

* Иногда термин испарение используется как синоним термина парообразование.

нов, 1956). Это указывает на общность механизма испарения воды со свободной поверхности и с поверхности пористых сред и на возможность использования названных таблиц и в случаях, когда водная фаза заключена в пористых средах.

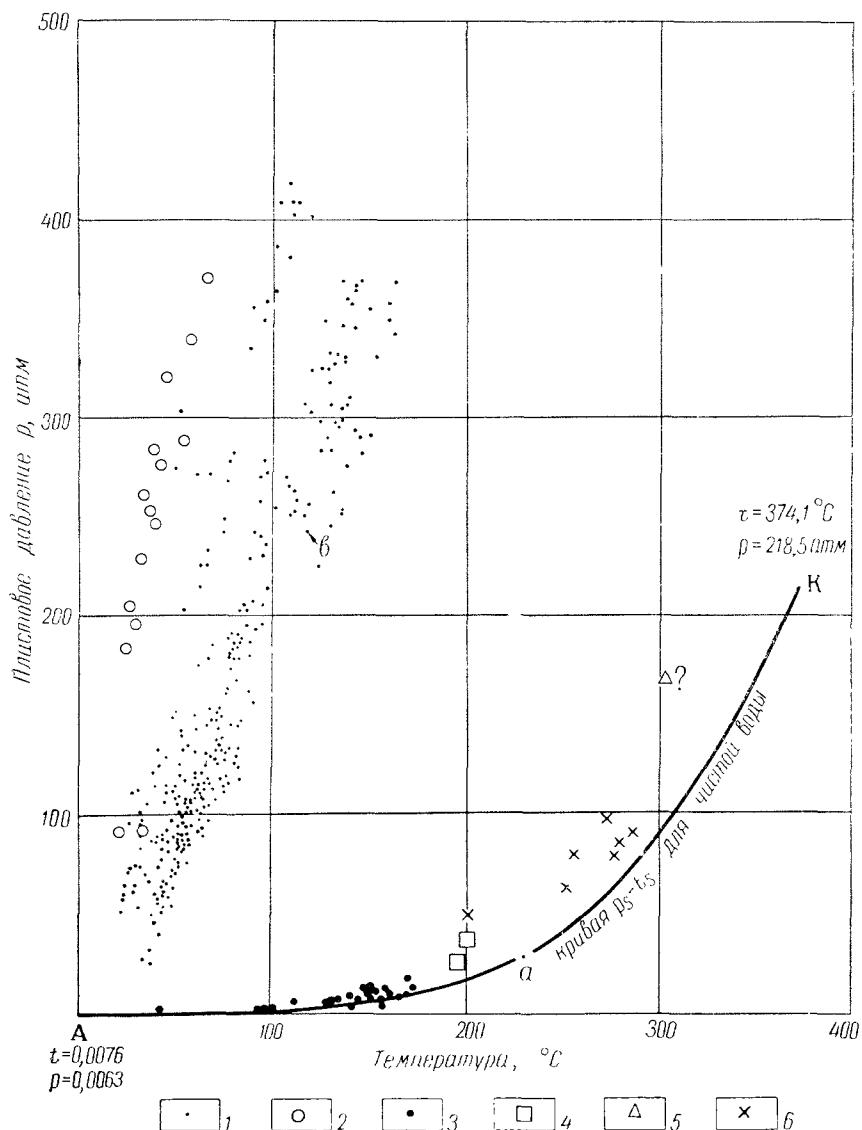


Рис. 11.2. Фазовая диаграмма чистой воды и подземных вод седиментационных бассейнов на плоскости $p - t$:

А — тройная точка чистой воды; К — критическая точка чистой воды; эмпирические точки для пластовых вод седиментационных бассейнов: 1 — Средне-Русского, Восточно-Предкавказского, Бухаро-Каршинского, Западно-Сибирского и др.; 2 — Ангаро-Ленских и геотермических областей; 3 — Стимбот (Невада); 4 — Паужетской (Камчатка); 5 — Южной Калифорнии (США); 6 — Новой Зеландии

Учитывая это обстоятельство, построим по названным таблицам (Вукалович, 1958) фазовую диаграмму воды на плоскости $p-t$ в пределах варьирования температур от тройной точки воды t_Δ до критической ее температуры t_h и варьирования давлений от давления в тройной точке воды p_Δ до величин пластового давления, наблюдаемых в наиболее глубоких буровых скважинах (рис. 11.2).

В результате построения получим кривую равновесия жидкой воды с насыщенным водяным паром (кривая p_s-t_s), каждая точка которой может отвечать как совместному существованию обеих фаз, так и наличию только одной из них.

Поскольку фазовый переход воды сопровождается изменением ее теплосодержания (энталпии), то две фазы могут сосуществовать в любой точке кривой p_s-t_s только в том случае, когда теплосодержание системы в целом выше теплосодержания жидкой воды, но ниже теплосодержания пара, т. е. когда фазовый переход в системе еще не закончился. Если переход еще не начался или уже завершен, то в системе существует только одна фаза.

В точках диаграммы, находящихся выше кривой p_s-t_s , может существовать только жидккая вода, а в точках, находящихся ниже этой кривой, — только водяной пар.

В самом деле, условие устойчивого термодинамического равновесия двух или нескольких фаз заключается в равенстве во всех фазах давления и температуры (механическое и тепловое равновесие), а также в равенстве химических потенциалов всех компонентов (химическое равновесие).

Для системы чистая жидкость \rightleftharpoons водяной пар это условие можно записать в виде:

$$t^{(l)} = t^{(g)} = t; \quad p^{(l)} = p^{(g)}; \quad \mu^{(l)}(p, t) = \mu^{(g)}(p, t),$$

где надстрочные индексы l и g обозначают жидкую и паровую фазу соответственно.

Химический потенциал i -го компонента фазы:

$$\mu_i = -\bar{s}_i T + \bar{v}_i p + RT \ln c_i,$$

где \bar{s}_i — парциальная энтропия компонента i , T — температура ($^{\circ}$ К), p — давление, \bar{v}_i — парциальный объем i -го компонента, R — газовая постоянная, c_i — концентрация компонента i в молярных долях.

Поскольку концентрационный член химического потенциала чистой воды и ее насыщенного пара равен нулю ($c=1$; $\ln c=0$), то, разрешив уравнение $\mu^{(l)}(p, t) = \mu^{(g)}(p, t)$ относительно p , получим:

$$p = p(t).$$

Отсюда следует, что при фазовом равновесии один из параметров системы вполне определяет другой, т. е. каждому значению p соответствует вполне определенное значение t , и наоборот.

Именно поэтому температура кипения t_s возрастает с увеличением внешнего давления по ортобарической кривой, имеющей конечную протяженность (см. рис. 11.2). Высшей ее точкой является критическая точка k , соответствующая наивысшей возможной температуре фазового перехода жидкой воды в пар или обратно. При температурах выше t_k и при давлениях, больших p_k , не существует различных фаз, и вещество всегда однородно. Таким образом, в критической точке исчезает различие между жидкостью и паром.

Пусть равновесная система чистая вода \rightleftharpoons водяной пар характеризуется соотношением давления и температуры, свойственным, например, точке a на рис. 11.2. Если необходимо изменить условия существования системы, сохраняя при этом равновесие ее фаз, то произвольно можно изменить только один параметр состояния, например, температуру. Давление при этом также нужно изменять, но таким образом, чтобы точка a все время оставалась на кривой АК.

Если этого не сделать, равновесие фаз будет нарушено и в системе начнется парообразование или конденсация, в результате которых в ней останется только одна фаза.

Предположим, что мы увеличили температуру такой равновесной системы от t_1 до t_2 , оставив давление неизменным. Тогда в соответствии с принципом Ле-Шателье в системе должен возникнуть процесс, который стремится уменьшить эффект этого повышения температуры. Таким процессом явится парообразование, поскольку оно сопровождается поглощением тепла. Если приток тепла сохраняется на том же уровне, то жидкую фазу, испаряясь, в конечном счете полностью перейдет в паровую, которая будет единственной устойчивой фазой при $t_2(p=\text{const})$.

Если повысить давление от p_1 до p_2 , оставив температуру неизменной, то согласно принципу Ле-Шателье в системе возникнут процессы, способствующие уменьшению объема двухфазной системы. Поскольку объем жидкости меньше объема ее пара, то уменьшение объема системы будет происходить за счет конденсации пара в жидкую воду. Процесс будет продолжаться до перехода всей паровой фазы в жидкую, которая будет единственной устойчивой фазой при $p_2(t=\text{const})$.

На рис. 11.2 нанесены эмпирические данные по пластовым водам Ангаро-Ленского (Пиннекер, 1966), Восточно-Предкавказского (Киссин, 1964), Бухаро-Каршинского (Корценштейн, 1962), Западно-Сибирского (Торгованова и др., 1960) и других седиментационных бассейнов Советского Союза, которые по своим геотермобарическим и геохимическим особенностям являются достаточно представительными для всей системы седиментационных бассейнов земного шара.

На этом рисунке специальным знаком выделены только рассолы Ангаро-Ленского бассейна, отличающиеся очень высокой соленостью (до 600 г/л), поскольку при соизмеримых температурах и давлениях множества точек по всем другим бассейнам перекрывают друг друга, образуя единую линейно вытянутую полосу.

Кроме того, на рисунке нанесены данные по гидрогеотермическим скважинам Камчатки (Сугробов, 1964), Южной Калифорнии (White и др., 1963), Невады (Сигвалдсон и Уайт, 1965) и Новой Зеландии (Махон, 1965), которые характеризуют подземные воды областей активного вулканизма. Воды эти имеют невысокую соленость (до 5 г/л), за исключением рассола, вскрытого скважиной вблизи пос. Ниланд (Калифорния), содержание солей в котором достигает 310 г/кг, а температура приближается, вероятно, к 300°С (точно не установлена). По нашему мнению, рассол этот, по-видимому, генетически связан с соленосными формациями неогенового возраста (1967).

На основании данных, изображенных на рис. 11.2, можно выявить закономерности в расположении эмпирических точек, характеризующих нормальные седиментационные бассейны (т. е. бассейны, не подверженные влиянию современных вулканических очагов) относительно кривой фазового равновесия p_s-t_s для чистой воды.

1. Все точки располагаются выше кривой p_s-t_s , т. е. в поле жидкой воды. Следовательно, в реальных пластовых системах таких бассейнов может существовать только жидкая вода, а водяной пар отсутствует.

2. Пластовые давления до величины критического давления чистой воды ($p_s=218,5 \text{ atm}$) нарастают с глубиной значительно быстрей, чем температура, что проявляется в непрерывно увеличивающемся отклонении эмпирических точек от кривой p_s-t_s . Это означает, что вероятность парообразования с глубиной не увеличивается, несмотря на относительно высокую температуру воды на больших глубинах (свыше 100°С).

3. Угол наклона воображаемой линии регрессии, осредняющей все множество эмпирических точек, относительно оси температур столь велик, что ее продолжение в область высоких давлений может встретиться с изотермой критической точки чистой воды только при пластовых давлениях, существенно превышающих 900 atm. Таким образом, появление водяного пара в седиментационных бассейнах до глубин

4000—9000 м* заведомо исключено, а на больших глубинах различие между жидкой и паровой фазами воды исчезает.

4. Водная фаза в области надкритических значений пластового давления ($p > 218,5$ atm), т. е. на глубинах выше 2250 м, обладает повышенной плотностью, вследствие чего ее химическая активность резко возрастает.

5. По мере уменьшения пластового давления и температуры эмпирические точки быстро приближаются к кривой $p_s - t_s$. Это означает, что при температурах и давлениях, свойственных безнапорным подземным водам, парообразование происходит по механизму испарения.

6. Парообразование по механизму кипения возможно в седиментационных бассейнах только при очень большом внезапном снижении пластового давления. Например, пластовая вода, вскрытая Колпашевской скважиной 2-Р на глубине 2447 м и имеющая на этой глубине температуру 118,6° С (точка *b* на рис. 11.2), может закипеть на глубине не выше 20 м. Для этого вода должна подняться по скважине столь быстро, чтобы температура ее не успела понизиться. Очевидно, что в региональном плане процессы такого рода реального значения иметь не могут.

Исключение составляют пластовые воды областей современного вулканизма, соотношение температур и давлений в которых может очень близко соответствовать их соотношению в равновесных двухфазных системах. На это указывает положение эмпирических точек по этим областям на кривой равновесия жидкой и паровой фаз чистой воды $p_s - t_s$ или в непосредственной к ней близости (см. рис. 11.2).

Сделанные выводы основывались на рассмотрении положения эмпирических точек относительно кривой равновесия $p_s - t_s$ для чистой воды. Но точки эти соответствуют пластовым водам, имеющим очень разную соленость — от 0,2 до 600 г/л. Поскольку химический потенциал воды и ее пара в водных растворах в отличие от чистой воды зависит от концентрации растворенного вещества, то и состояние системы в целом также зависит не только от температуры и давления, но и от концентрации растворенного вещества. Поэтому необходимо оценить влияние солености растворов на равновесие жидкой их водной фазы и их пара.

Следует заметить, что условия фазового равновесия, сформулированные выше, остаются неизменными. Экспериментальные же и теоретические исследования показывают, что введение нелетучей соли (например, хлористого натрия) в систему сопровождается определенными эффектами.

1. Давление насыщенного водяного пара над водными растворами меньше давления насыщенного водяного пара над чистой водой; при заданной температуре относительное понижение давления насыщенных паров равно молярной доле растворенного вещества (закон Рауля).

2. Температура кипения водных растворов электролитов всегда выше, чем чистой воды; при заданном давлении повышение температуры кипения пропорционально молярной концентрации растворенного вещества.

Эти закономерности отчетливо показывают рис. 11.3 и 11.4, графически отображающие фазовые равновесия в системе *водный раствор хлористого натрия*—*водяной пар* при различных температурах. Система эта представляет особый интерес для гидрохимиков, поскольку основным компонентом солености минерализованных подземных вод является, как правило, хлористый натрий.

* Меньшие числа соответствуют литостатическому давлению, большие — гидростатическому.

Из положения кривых равновесия фаз p_s-t_s для указанных растворов ниже соответствующей кривой для чистой воды и из расположения эмпирических точек на рис. 11.2 следует, что внутрипластовое испарение подземных вод, всегда содержащих растворенное минеральное вещество, еще менее вероятно чем испарение чистой воды.

На рис. 11.4 также видно, что критическая точка K чистой воды для характеристики фазового состояния достаточно минерализованных растворов непосредственно не применима, а у насыщенных растворов

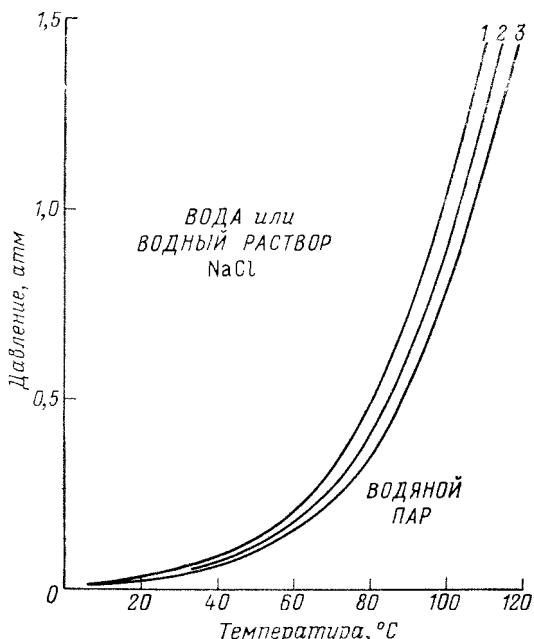


Рис. 11.3. Фазовая диаграмма воды и водных растворов хлористого натрия для температур до 110°C:

1 — чистая вода; 2 — 10% раствор NaCl ; 3 — 25% раствор NaCl

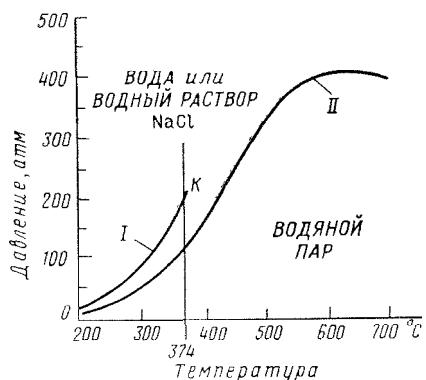


Рис. 11.4. Фазовая диаграмма воды и водного насыщенного раствора хлористого натрия для температур свыше 200°C (по данным N. B. Keevil, 1942, и G. W. Morey and W. T. Chen, 1956):

I — кривая равновесия чистой воды и водяного пара; II — кривая равновесия насыщенного водного раствора хлористого натрия и водяного пара

хлористого натрия она не обнаруживается до температур не ниже 700°C (Sourigajan and Kennedy, 1962) *. Это обстоятельство еще более ограничивает значение процессов парообразования в пластовых водах седиментационных бассейнов и исключает какую-либо их региональную геохимическую роль и, в частности, в концентрировании минерального вещества в подземных водах.

Обращает на себя внимание одна особенность парообразования по механизму кипения в пористых средах. В этих средах в условиях их нахождения в нормальных седиментационных бассейнах перенос массы происходит относительно медленно, поэтому в любой точке бассейна твердая, жидкая и газообразная (если она присутствует) фазы имеют одну и ту же температуру. Это означает, что возникновение пузырьков пара в данных условиях не может происходить в объеме пористой среды, ** и причинно связано с поверхностями нагрева, через которые должна поступать тепловая энергия в количестве, достаточном для того, чтобы, во-первых, нагреть воду до температуры кипения при дан-

* Многие растворы нелетучих солей критической точки вообще не имеют, так как последняя может существовать только для таких фаз, различие между которыми имеет чисто количественный характер.

** Процесс этот идет в ядерных реакторах, где твердая фаза из-за радиоактивного распада обеспечивает необходимый нагрев жидкости, заполняющей ее поры.

ном давлении и, во-вторых, превратить воду в пар при температуре ее кипения.

Первую величину можно определить по формуле:

$$q = C_p(t_s - t_0),$$

где C_p — удельная теплоемкость воды при данном давлении в $\text{ккал}/\text{кг}\cdot\text{град}$, t_s и t_0 — конечная (в данном случае температура кипения) и начальная температура воды. В пределах варьирования температуры воды от 0° до 200 — 220°C и давления от 1 до 200 атм удельная теплоемкость воды приближенно равна 1 $\text{ккал}/\text{кг}\cdot\text{град}$. Это означает, что для нагрева, например, одного килограмма воды, вскрытой Колпашевской скважиной 2-Р на глубине 2447 м (точка b на рис. 11.2) и содержащей 1,7% NaCl , до температуры кипения $t_s \approx 376^\circ\text{C}$ нужно затратить $q \approx 1 \cdot (376 - 118,6) \approx 257 \text{ ккал}/\text{кг}$.

Величину энергии, необходимой для превращения воды в пар, которая называется теплотой парообразования, можно охарактеризовать данными табл. 40.

Таблица 40

$t^\circ, \text{с}$	0	100	200	300	350	374
$r, \text{ккал}/\text{кг}$	597	539	463	335	212	33

В табл. 40 r — удельная теплота парообразования.

Таким образом, чтобы превратить в пар 1 кг воды вскрытой Колпашевской скважиной 2-Р, нужно затратить примерно 777 ккал.

Следует напомнить, что средняя величина теплового по-

тока в нормальных седиментационных бассейнах составляет $1,2 \times 10^{-9} \text{ ккал}/\text{см}^2\cdot\text{сек}$. Понятно, что столь низкая величина теплового потока, да еще в условиях непрерывно идущего кондуктивного выноса тепла за пределы данного элементарного объема седиментационного бассейна, исключает поступление в объем тепловой энергии в указанных выше количествах.

Поверхности нагрева, проявляющиеся в виде резкого скачка температуры, называемого температурным напором, в осадочном чехле таких бассейнов не обнаруживаются даже на самых больших глубинах, а тепловая энергия в указанных выше величинах не может быть перенесена тепловыми потоками, присущими этим бассейнам. Следовательно, вероятность парообразования в них по механизму кипения практически равна нулю.

Только в тех бассейнах, которые испытывают тепловое воздействие вулканических очагов, можно, по-видимому, обнаружить поверхности нагрева (ими могут быть, вероятно, поверхности вулканических камер) и достаточно плотные тепловые потоки (на Камчатке в пределах небольших по площади участков плотность последних достигает $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ ккал}/\text{см}^2\cdot\text{сек}$). Бассейны эти локализованы в ограниченных по площади областях кайнозойского тектогенеза и из-за своей специфики составляют предмет специальных исследований.

Однако и в отношении этих бассейнов речь может идти только о возможности существования паровой и жидкой фаз воды, а не о региональном внутрипластовом концентрировании минерального вещества в жидкой фазе за счет парообразования. Кипение может обусловить концентрирование минерального вещества только в открытых системах, из которых паровая фаза непрерывно удаляется, а приток жидкой воды или вовсе отсутствует, или очень замедлен по сравнению с интенсивностью испарения. Однако геологически длительно такие системы существовать не могут, а по данным исследований в геотермальных областях подземные воды в них находятся в состоянии активной циркуляции. Следовательно, и в этих областях парообразование не может быть причиной сгущения минерального вещества в подземных водах.

Вопрос о причинах образования аномально высоких тепловых потоков в геотермальных областях находится в стадии изучения. Наибольшие трудности при этом вызывает объяснение механизма передачи тепла от вулканических камер к подземным водам, вследствие чего некоторые исследователи считают, что высокое теплосодержание подземных вод на локальных участках является следствием их нагрева при помощи глубинного флюида, не связанного с вулканическими очагами (Сурбров, 1964).

Нетрудно заметить, что это суждение не согласуется с геохимическими свойствами подземных вод геотермальных областей, химический облик которых не несет на себе явных следов «ювелирной» составляющей. А последняя не может не оказаться на составе вод, так как флюид этот должен обладать очень высокой плотностью и соответственно высокой химической активностью. Этот вывод находит подтверждение в результатах изучения изотопного состава подземных вод, в соответствии с которыми подземные воды геотермальных областей имеют атмосферное питание (Craig, 1966). Нам представляется, что более близкое к действительности объяснение можно предложить, исходя из данных теоретического и экспериментального изучения механизма кипения жидкостей (Westwater, 1958; Несис, 1965).

В частности, при пленочном кипении жидкостей возникают очень высокие тепловые потоки (до 750 кал/см²·сек) в технических устройствах. В этом случае вода, имеющая температуру ниже температуры кипения, омывает поверхность горячего тела. Пузырьки пара образуются только на поверхности этого тела. Затем они распадаются частично на поверхности самого горячего тела, частично в массе непрерывно перемещающейся жидкой воды. Распад пузырьков в движущейся жидкости генерирует очень высокие коэффициенты теплопереноса, а следовательно, и локальные очаги термоаномалий.

Приуроченность геотермальных областей к зонам вулканизма, современного или геологически молодого, широкое варьирование температур кипения гидротерм от ~100 до ~300° С, а также геохимические их особенности придают высказанному соображению о механизме появления аномально высоких тепловых потоков достаточно высокую вероятность.

В заключение оценим возможность существования в недрах земной коры зоны водяного газа, которая постулируется для надкритических температур некоторыми исследователями (Соколов, 1966).

Из фазовой диаграммы пластовых вод (см. рис. 11.2) очевидно, что плотность водяной фазы горных пород с глубиной нарастает по сравнению с ее температурой значительно быстрее. Поэтому любая реальная вода в области надкритических значений геотермобарических параметров, если они существуют для воды с данной соленостью и составом, должна находиться в состоянии переуплотненной жидкой фазы, а не в состоянии водяного газа. При очень высоких температурах и давлениях вода, вероятно, теряет свою химическую индивидуальность, разлагаясь на молекулярные компоненты, далекие по своим свойствам и составу от водяного газа. Это означает, что зона водяного газа в земной коре существовать не может.

Все сказанное по поводу внутрипластового испарительного концентрирования подземных вод позволяет сделать ряд выводов.

1. В седиментационных бассейнах парообразование ниже водного зеркала подземных вод может протекать только по механизму кипения.

2. В региональных пластовых системах устойчиво может существовать только жидккая вода. Водяные пары в них отсутствуют и появляются только локально в результате нарушения природных равновесий человеком и реже геотектоническими явлениями. Парообразование в этих случаях происходит по механизму кипения. В геотермальных областях оно обуславливает существование жидкой и паровой фаз воды.

3. Критическая точка воды, определяющая исчезновение разницы между жидким водой и ее паром, не всегда существует в реальных растворах, а если существует, то ее параметры (температура и давление) под влиянием растворенного вещества могут быть сдвинуты в область их очень высоких значений.

4. В области надкритических значений геотермобарических параметров вода находится в состоянии переуплотненной жидкой фазы. Вследствие этого зона водяного газа в земной коре не существует, а водная фаза, захваченная осадками в виде поровых вод и претерпевающая вместе с ними погружение в метаморфическую геосферу, существует и мигрирует в состоянии жидкой воды.

5. Парообразование по механизму кипения, происходящее в геотермальных областях, не сопровождается сколько-нибудь значительным концентрированием пластовых вод из-за открытого в термодинамическом отношении характера пластовых систем.

6. Из-за невозможности регионального внутрипластового парообразования подземных вод этот процесс не может быть причиной сгущения минерального вещества в подземных водах.

7. Аномально высокие величины тепловых потоков на локальных участках в геотермальных областях могут быть следствием пленочного кипения пластовых вод под влиянием тепла вулканических камер.

ЛИТЕРАТУРА

Альтовский М. Е. Подземное испарение и формирование химического состава высокоминерализованных подземных вод. «Вопросы геохимии подземных вод». Изд-во «Недра», 1964.

Вернадский В. И. Пластовые воды биосфера и стратисфера. Избранные сочинения. т. IV, кн. 2. Изд-во АН СССР, 1960.

Вукалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, 1958.

Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. Госэнергоиздат, 1962.

Казанский В. М. Удельная теплота испарения влаги из глинистых минералов. В кн. «Тепло- и массообмен в дисперсных системах». Минск, Изд-во «Наука и техника», 1965.

Киссин И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. Изд-во «Наука», 1964.

Корценштейн В. Н. Гидрогеология Газлинского газового месторождения и прилегающих к нему районов. В кн. «Гидрогеология газоносных районов Советского Союза». Гостоптехиздат, 1962.

Кулаков Н. В. Палеогидрогеологические условия формирования газонефтяных месторождений (на примере Саратовско-Волгоградского Поволжья). Изд-во «Недра». 1964.

Лыков А. В., Грязнов А. А. Молекулярная сушка. Пищепромиздат, 1956.

Мавринский Б. Ф. Природные условия формирования термальных вод и их месторождения. «Изв. АН СССР», серия геологич., № 6, 1966.

Махон У. А. Дж. Химическое исследование пара и воды, выделяющихся из скважин и горячих источников Каверау (Новая Зеландия). В сб. «Геохимия современных вулканических процессов». Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1965.

Несис Е. И. Кипение жидкостей. «Успехи физических наук», т. 87, вып. 4, 1965.

Пиннер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Изд-во «Наука», 1966.

Сигвалдсон Г. Е., Уайт Д. Е. Гидротермальные изменения пород, наблюдаемые по кернам двух буровых скважин (источники Стимбот, Невада). В сб. «Геохимия современных поствулканических процессов». Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1965.

Соколов В. А. Газы Земли. Изд-во «Наука», 1966.

Сугробов В. М. Паужетские гидротермы Камчатки как пример высокотемпературной водонапорной системы. «Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры». Изд-во «Наука», 1964.

Термальные воды СССР и вопросы их теплоэнергетического использования. Изд-во АН СССР, 1963.

Торгованова В. Б., Дуброва Н. В., Кругликов Н. М., Лозовский М. Р., Помарнацкий М. А. Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири. Гостоптехиздат, 1960.

Ханин А. А. Остаточная вода в коллекторах нефти и газа. Гостоптехиздат, 1963.

Craig H. Superheated steam and mineral-water interactions in geothermal areas. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 47, N 1, 1966.

Keevil N. B. Vapor pressures of aqueous solutions at high temperatures. Am. Chem. Soc. Journ., v. 64, 1942.

Morey G. W., Chen W. T. Pressure—temperature curves in some systems containing water and a salt. Am. Chem. Soc. J., v. 73, N 17, 1956.

Sourirajan S. and Keppeley G. C. The system H₂O—NaCl at elevated temperatures and pressures. Amer. J. of Science, v. 260, N 2, 1962.

Westwater J. W. Boiling of liquids. В кн.: «Advances in Chemical Engineering», v. 1, 1958.

White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K. Geothermal brine well; mile-deep drill hole may tap orebearing magmatic water and rocks undergoing metathemorphism. Science, v. 139, N 3558, 1963.

Wisotzki E. Zeitströmungen in der Geographie. Leipzig, 1897.

Глава XII

МЕМБРАННЫЕ ЭФФЕКТЫ

На протяжении последних двадцати лет рядом исследователей высказывалось предположение, что одной из возможных причин концентрирования минерального вещества в подземных водах могут быть мембранные эффекты (Палей, 1948; Bredehoeft и др., 1963).

В основе этого предположения находится следующее экспериментально обнаруживаемое явление. Если взять тонкую полупроницаемую перегородку (например, органическую или глинистую) и продавливать через нее раствор электролита, то при достаточной величине давления молекулы растворителя (воды) будут проходить через перегородку, а молекулы растворенного вещества перегородкой будут задерживаться, подвергаясь концентрированию. Явление это называется обратным осмосом.

В гидрогоеохимических рассмотрениях этого явления предполагается, что: 1) роль полупроницаемых перегородок выполняют формации глинистых пород; 2) необходимое давление создается вследствие разницы гидростатических напоров у кровли и подошвы глинистой формации, ограничивающей сверху водоносный горизонт; 3) скорость осмотического массопереноса очень существенно превышает скорость молекулярно-диффузационного массопереноса.

Следует отметить, что и осмос и обратный осмос как явления физико-химические должны проявляться всюду, где имеются полупроницаемые перегородки, разделяющие растворы разной концентрации. Применительно к седиментационным бассейнам это означает, что пластовые воды, залегающие непосредственно ниже глинистых формаций, во всех случаях должны иметь повышенную соленость, если эти формации действуют как полупроницаемые перегородки, а действующая сила обратного осмоса — разность гидростатических напоров — достаточно велика.

Установим смысл последнего выражения. Известно, что характерной величиной осмотических процессов является осмотическое давление раствора. Последнее представляет собой такое внешнее давление, которое нужно наложить на раствор, чтобы предупредить поступление в него растворителя через полупроницаемую перегородку. Осмотическое давление раствора почти прямо пропорционально его концентрации и абсолютной температуре. Если обозначить через π величину осмотического давления, то для сильно разбавленных растворов электролитов можно записать:

$$\pi = \frac{RT \cdot n_2}{n_1 \cdot v},$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, n_1 и n_2 — концентрация растворителя и растворенного вещества соответственно, v — молярный объем раствора.

Для примера укажем, что если одну ячейку осмотической камеры заполнить морской водой, а другую дистиллированной водой, то осмотическое давление морской воды при $t=25^{\circ}\text{C}$ равно 24 атм. Чтобы увеличить соленость морской воды в этих условиях, ее нужно подвергнуть внешнему избыточному давлению, превышающему 24 атм и возрастающему по мере увеличения солености осмотически концентрируемой морской воды. В этом случае будет происходить миграция молекул воды из раствора в чистую воду, т. е. в противоположном осмосу направлении.

Природа осмоса до конца не установлена. Известно, что он проявляется только у растворов, а в случае газовых смесей не наблюдается. При изучении осмоса через биологические мембранны было установлено существование градиента электрохимического потенциала между внешней и внутренней поверхностями мембран, обуславливающего появление сильных электрических полей (The transfer... across biological membranes, 1963). Разность электрического потенциала между двумя сторонами пористых мембран обнаруживается также при продавливании через любые пористые мембранны жидкостей (эффект Квинке или потенциал течения), т. е. при обратном осмосе.

На основе этих фактов предполагается, что на границах между жидкостью и веществом мембран существует электрически заряженные слои противоположного знака, взаимодействующие с заряженными частицами растворов и тем самым воздействующие на подвижность таких частиц. Иначе говоря, осмос находится в зависимости от поверхностных свойств мембран или обусловлен ими. Но это означает, что осмос и соответственно обратный осмос должны отчетливо наблюдаваться только в термодинамических прерывных системах.

Под такими системами понимаются экспериментальные установки или природные системы, состоящие из двух относительно больших резервуаров, связанных малым капилляром, пористой стенкой или мембраной (Де Гроот и Мазур, 1964). Изменение свойств жидкостей, заполняющих резервуары, при переходе от первого ко второму резервуару происходит скачкообразно из-за малой протяженности соединительных капилляров (стенок, диафрагм). Все экспериментальные исследования осмоса и обратного осмоса производятся на установках такого типа. Понятно, что они не моделируют системы, свойственные седиментационным бассейнам, ибо в этих бассейнах в непосредственном контакте находятся, как правило, две пористые среды (например, песок и глина), а не свободная жидкость и пористая среда. Иначе говоря, пористые среды седиментационных бассейнов не являются прерывными. Вследствие этого осмотические явления на контактах сред вообще не будут наблюдаться или будут чрезвычайно ослаблены. Следовательно, говорить об осмотических явлениях в седиментационных бассейнах можно только применительно к частным случаям, заведомо не имеющим регионального значения. Отметим далее, что неправомерно распространять эффекты, наблюдаемые на тонких мембранах, на макроскопические объекты (толщи глин). Ни теоретического, ни экспериментального обоснования этого шага никем никогда не делалось и не может быть сделано. Ибо все экспериментальные и натурные наблюдения показывают, что в толщах глин и в достаточно больших экспериментальных образцах имеет место обычная диффузия растворителя при одновременно идущей в противоположном направлении диффузии растворенного вещества. Эффект мембранны здесь отсутствует.

В региональном аспекте концепция осмотического концентрирования минерального вещества в подземных водах никак не подтверждается даже в частных случаях. Этот вывод нетрудно сделать, приняв во внимание имеющиеся сейчас данные по гидрогеохимической структуре седиментационных бассейнов.

При наличии обратного осмоса ниже любого глинистого пласта с избыточным (по сравнению с осмотическим) гидростатическим давлением должно наблюдаться сгущение растворенного вещества. При солености подземных вод, превышающих соленость морской воды, осмотическое давление (зависящее от разности солености растворов по обе стороны мембранны) достигает величин, существенно превышающих реально наблюдаемую разность гидростатических уровней между водоносными горизонтами, залегающими выше и ниже глинистых формаций. Обратный осмос поэтому не возможен, а следовательно, не может быть и сгущения минерального вещества.

Далее в водоносных горизонтах, подстилающих глинистые формации, должен наблюдаться градиент концентрации вниз от подошвы глинистой формации, т. е. в направлении прямо противоположном, реально наблюдаемом в артезианских бассейнах.

Число доводов против возможности обратного осмоса в седиментационных бассейнах можно умножить, но вывод очевиден и без этого: осмотические явления в сгущении минерального вещества в подземных водах роли не играют.

В некоторых работах для объяснения концентрирования минерального вещества в подземных водах привлекается так называемый «фильтрационный эффект» (Коржинский, 1947). Экспериментальная проверка этого эффекта (Жариков и др., 1962) показала, что «фильтрационный эффект» является математической фикцией, а не реально существующим физическим или физико-химическим эффектом (Смирнов, 1963; Чернобережский, 1963). Проявления этого эффекта в региональных гидрогеохимических процессах не установлено.

ЛИТЕРАТУРА

- Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Перев. с англ. Изд-во «Мир», 1964.
- Жариков В. А., Дюжикова Т. Н. и Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. Различная скорость фильтрации катионов и анионов. «Изв. АН СССР», серия геол., № 1, 1962.
- Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. «Изв. АН СССР», серия геол., № 2, 1947.
- Огильви Н. А. и Федорович Д. И. Электрометрический метод определения скорости фильтрации подземных вод и условия его практической применимости. Изд-во «Недра», 1964.
- Рельтов Б. Ф., Новицкая Н. А. Осмотические явления в связанных грунтах при неравномерном их засолении. «Изв. Ин-та гидротехники», т. 51, 1954.
- Рельтов Б. Ф., Новицкая Н. А. и Большаков Ю. С. Дальнейшие экспериментальные исследования осмотических явлений в связанных грунтах. «Изв. Ин-та гидротехники», т. 53, 1955.
- Смирнов С. И. К вопросу о фильтрационном эффекте. «Изв. АН СССР», серия геол., № 10, 1963.
- Чернобережский Ю. М. Некоторые замечания к статье В. А. Жарикова, Т. Н. Дюжиковой, Э. М. Максаковой «Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта». «Изв. АН СССР», серия геол., № 10, 1963.
- Bredenhoef J. D., Bluth C. R., White W. A., Maxey G. B. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., vol. 47, No 2, 1963.
- Fisher R. E., Sherwood T. K., Biegel P. L. T. Salt concentration at the surface of tubular reverse osmosis membranes. Wash., 1965.
- Mauro A. Osmotic flow in rigid porous membrane. Science, v. 149, N 3686, 1965.
- Milne I. H., McKelvey J. C., Trump R. P. Semi-permeability of bentonite membranes to brines. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 48, N 1, 1964.
- Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formation. Discussion. G. Rittenhouse. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 48, No. 2, 1964.
- Soldano B. A., Stoughton R. W., Fox R. J. Scathard G. A high-temperature isopiestic unit. В кн.: «The structure of electrolytic solutions», New York, 1959.

The transfer of calcium and strontium across biological membranes. Ed. by R. H. Wasserman. New York, 1963.

Young A., Low P. F. Osmosis in argilaceous rocks. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 49, N 7, 1965.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучить механизм явления — это значит определить совокупность, последовательность и относительную эффективность процессов, формирующих явление. При таком подходе на первый план выступают динамические и исторические аспекты явления, поскольку последнее рассматривается как результат непрерывного развития, как следствие последовательной смены состояний или стадий развития, закономерно следующих друг за другом. Действующие силы и формы движения должны быть при этом установлены и охарактеризованы.

В предшествующих разделах работы проблема образования солености подземных вод и неразрывно связанная с ней проблема формирования гидрохимической структуры бассейнов рассматривались именно с этой точки зрения. В этих разделах были приведены необходимые исходные данные, изложены теоретические и методические основы их рассмотрения и анализа, сделаны соответствующие выводы и обобщения.

Подчеркнем, что последние относятся только к солености хлоридных подземных вод, резко преобладающим компонентом которых является хлористый натрий. Непосредственно переносить их на другие компоненты солености подземных вод нельзя, так как последние обладают иными кинетическими параметрами, иными градиентами концентрации, чем хлористый натрий. Методы же исследования, принятые в работе, полностью приложимы ко всем другим компонентам состава подземных вод. Подведем итоги.

1. С очень высокой вероятностью установлено, что подземные рассолы и соленые воды докайнозойских седиментационных бассейнов парагенетически связаны с галогенными формациями; рассолы и соленые воды кайнозойских бассейнов или парагенетически связаны с галогенными формациями, или являются реликтами седиментационных рассолов солеродных бассейнов и соленых вод морских водоемов.

Этот эмпирический закон фиксирует геологические условия, геологическую обстановку регионального распространения соленых подземных вод и рассолов. В отсутствие этих геологических признаков седиментационные бассейны не содержат ни рассолов, ни соленых вод даже в том случае, если например, в пределах докайнозойских бассейнов широко развиты морские отложения и в их числе глинистые формации.

2. Никакие физические и физико-химические эффекты не могут обусловить региональное образование соленых вод и рассолов при отсутствии в седиментационных бассейнах галогенных формаций или седиментационных вод с высокой первоначальной соленостью.

3. Всем бассейнам свойственны градиенты температуры и давления, характеризующие планетарные — геотермальное и гравитационное — поля. В большинстве бассейнов наблюдаются градиенты солености подземных вод, характеризующие региональные гидрохимические (концентрационные) поля.

Во всех бассейнах развиты тепловая, механическая (главным образом фильтрационная) и гравитационная формы движения материальных частиц, слагающих водную fazу осадочных формаций.

Сочетание этих форм движения с действующими в седиментационных бассейнах физическими полями обуславливает макроскопические эффекты: фильтрационную диффузию, молекулярную диффузию, термо-диффузию, бародиффузию, гравитационную и тепловую конвекцию.

Все эти эффекты сопровождаются переносом массы и проявляются во всех бассейнах, но реальное значение приобретают при наличии благоприятных условий. К последним относятся: а) достаточная фильтрационная или диффузионная проницаемость отложений; б) достаточная длительность времени.

Коэффициенты молекулярной диффузии хлористого натрия в водной фазе водонасыщенных пористых пород как проницаемых, так и не-проницаемых гидравлически в нормальных условиях имеют величину порядка $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (а в минеральном скелете менее $10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$).

Это означает, что в геологическое время растворенное в подземных водах минеральное вещество может диффузионно мигрировать в водной фазе осадочных отложений в зависимости от длительности времени на расстояния, соизмеримые с мощностью осадочных чехлов седиментационных бассейнов.

Геохимический эффект этой миграции исключителен по своему значению и не может быть поставлен под сомнение ввиду малой подвижности пластовых вод ниже зоны активного их водообмена.

Коэффициенты молекулярной диффузии в сотни и тысячи раз больше коэффициентов термодиффузии и бародиффузии, поэтому в большинстве седиментационных бассейнов термодиффузионный и бародиффузионный массоперенос, направленный к тому же в противоположные стороны, имеет сравнительно с молекулярно-диффузионным массопереносом относительно небольшой геохимический эффект.

Гравитационная и тепловая конвекция в водной фазе пористых сред регионального геохимического значения не имеет.

Фильтрационная диффузия происходит со скоростями на четырепять порядков превышающих скорость молекулярной диффузии, но приурочена только к водоносным комплексам и горизонтам, заключающим движущиеся подземные воды.

4. Основной физический смысл процессов массопереноса заключается в спонтанном рассеянии вещества вследствие его стремления к состоянию равновесия. В седиментационных бассейнах первичные концентрированные находжения основного компонента солености подземных вод — хлористого натрия — представлены либо галогенными формациями, либо седиментационными рассолами и солеными водами.

Геохимический эффект рассеяния в двух этих случаях различен.

В первом случае — при рассеянии вещества галогеновых формаций — происходит засоление подземных вод седиментационных бассейнов. Мощность зоны засоления определяется главным образом суммарным эффектом фильтрационной и молекулярной диффузии. Во всех седиментационных бассейнах, в которых распространены галогенные формации, соленость рассолов и соленых вод является следствием регионального массопереноса минерального вещества этих формаций.

Во втором случае — при рассеянии растворенного вещества седиментационных рассолов и соленых вод — происходит рассоление последних. Темпы этого рассоления, происходящего главным образом по механизму молекулярной диффузии, таковы, что в докайнозойских седиментационных бассейнах не может сохраняться первичный хлористый натрий седиментационных рассолов и соленых вод.

5. Наблюдаемое в реальных седиментационных бассейнах распределение солености подземных вод ниже зоны их активного водообмена — результат геологически длительного массопереноса хлористого натрия из региональных концентрированных его находжений.

6. Выполненные исследования указывают на плодотворность исследования проблемы формирования подземных вод седиментационных бассейнов методами термодинамики и физико-химической гидродинамики.

Таблица функций $\operatorname{erf} z$ и $\operatorname{erfc} z$

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda; \quad \operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$$

z	$\operatorname{erf} z$	$\operatorname{erfc} z$	z	$\operatorname{erf} z$	$\operatorname{erfc} z$	z	$\operatorname{erf} z$	$\operatorname{erfc} z$
0,00	0,00	1,000	0,41	0,438	0,562	0,81	0,748	0,252
0,01	0,011	0,989	0,42	0,448	0,552	0,82	0,754	0,246
0,02	0,023	0,977	0,43	0,457	0,543	0,83	0,760	0,240
0,03	0,034	0,966	0,44	0,466	0,534	0,84	0,765	0,235
0,04	0,045	0,955	0,45	0,476	0,524	0,85	0,771	0,229
0,05	0,056	0,944	0,46	0,485	0,515	0,86	0,776	0,224
0,06	0,067	0,933	0,47	0,494	0,506	0,87	0,781	0,219
0,07	0,079	0,921	0,48	0,503	0,497	0,88	0,787	0,213
0,08	0,090	0,910	0,49	0,512	0,488	0,89	0,792	0,208
0,09	0,101	0,899	0,50	0,520	0,480	0,90	0,797	0,203
0,10	0,113	0,887	0,51	0,529	0,471	0,91	0,802	0,198
0,11	0,124	0,876	0,52	0,538	0,462	0,92	0,807	0,193
0,12	0,135	0,865	0,53	0,547	0,453	0,93	0,812	0,188
0,13	0,146	0,854	0,54	0,555	0,445	0,94	0,816	0,184
0,14	0,157	0,843	0,55	0,563	0,437	0,95	0,821	0,179
0,15	0,168	0,832	0,56	0,572	0,428	0,96	0,825	0,175
0,16	0,171	0,829	0,57	0,580	0,420	0,97	0,830	0,170
0,17	0,190	0,810	0,58	0,588	0,412	0,98	0,834	0,166
0,18	0,201	0,799	0,59	0,596	0,404	0,99	0,839	0,161
0,19	0,211	0,789	0,60	0,604	0,396	1,00	0,843	0,157
0,20	0,223	0,777	0,61	0,612	0,388	1,05	0,862	0,138
0,21	0,234	0,766	0,62	0,619	0,381	1,10	0,880	0,120
0,22	0,244	0,756	0,63	0,627	0,373	1,15	0,897	0,104
0,23	0,255	0,745	0,64	0,635	0,365	1,20	0,910	0,090
0,24	0,266	0,734	0,65	0,642	0,358	1,25	0,923	0,077
0,25	0,276	0,724	0,66	0,649	0,351	1,30	0,934	0,066
0,26	0,287	0,713	0,67	0,657	0,343	1,35	0,944	0,056
0,27	0,297	0,703	0,68	0,664	0,336	1,40	0,952	0,048
0,28	0,308	0,692	0,69	0,671	0,329	1,45	0,960	0,040
0,29	0,318	0,682	0,70	0,678	0,322	1,50	0,964	0,036
0,30	0,329	0,671	0,71	0,685	0,315	1,60	0,976	0,024
0,31	0,339	0,661	0,72	0,691	0,309	1,70	0,984	0,016
0,32	0,349	0,651	0,73	0,698	0,302	1,80	0,989	0,011
0,33	0,359	0,641	0,74	0,705	0,295	1,90	0,993	0,007
0,34	0,369	0,631	0,75	0,711	0,289	2,00	0,9952	0,0048
0,35	0,379	0,621	0,76	0,718	0,282	2,10	0,997	0,003
0,36	0,389	0,611	0,77	0,724	0,276	2,20	0,9981	0,0019
0,37	0,399	0,601	0,78	0,730	0,270	2,30	0,99883	0,00177
0,38	0,409	0,591	0,79	0,736	0,264	2,40	0,9993	0,0007
0,39	0,419	0,581	0,80	0,742	0,258	2,50	0,99958	0,00042
0,40	0,428	0,572						

О ГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ	
Глава I. Феноменологическое описание диффузии	11
Введение	11
Сущность явления. Определения	12
Теория	14
Решения уравнения молекулярной диффузии	18
Диффузия в растворах электролитов	22
Глава II. Коэффициент молекулярной диффузии	27
Физический смысл. Виды	27
Числовые значения коэффициентов диффузии в газах, жидкостях и твердых телах	31
Влияние температуры	36
Влияние давления	38
Влияние концентрации	40
Влияние молекулярного веса	42
Влияние других солей	44
Глава III. Диффузия в пористых средах	47
Изотропные среды	47
Слоистые среды	59
Глава IV. Молекулярно-диффузионный массоперенос в подземных водах седиментационных бассейнов	62
Геологические модели	62
Первая модель	65
Молекулярно-диффузионные зоны засоления в природных водах . .	68
Вторая модель	80
Молекулярно-диффузионные зоны рассоления в кайнозойских бассейнах	89
Влияние геотемпературного и геогравитационного полей	93
Термодиффузионный массоперенос	96
Бародиффузионный массоперенос	101
Соотношение термодиффузионного, бародиффузионного и концентрационно-диффузионного массопереноса	107
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ И КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ	
Глава V. Конвективная диффузия	112
Введение	112
Сущность явления. Теория	113
Свободная конвекция	119
Вынужденная конвекция (фильтрационная диффузия)	121
Коэффициент конвективной диффузии	128

<i>Глава VI. Конвективно-диффузионный массоперенос в подземных водах седиментационных бассейнов</i>	135
Геологические модели	135
Первая модель	136
Вторая модель	150
Третья модель	156
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ	
ПАРАГЕНЕЗИС РАССОЛОВ И СОЛЕНЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ С ГАЛОГЕННЫМИ ФОРМАЦИЯМИ	
<i>Глава VII. Парагенезис (определение понятия)</i>	163
<i>Глава VIII. Пространственные связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями</i>	165
Карта парагенезиса	165
Математико-статистический анализ	173
<i>Глава IX. Генетическая связь рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями</i>	185
<i>Глава X. Происхождение солености глубоких пластовых вод Западно-Сибирского артезианского бассейна</i>	191
ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ	
РОЛЬ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ИСПАРЕНИЯ И МЕМБРАННЫХ ЭФФЕКТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ	
<i>Глава XI. Проблема внутриводного испарительного концентрирования подземных вод</i>	199
<i>Глава XII. Мембранные эффекты</i>	209
<i>Заключение</i>	212
<i>Приложение. Таблица функций erf z и erf$c z$</i>	214

Исправления и опечатки

Страница	Строка	Напечетано	Следует читать
24	16 сверху	или $9,84 \cdot 10^{-25}$ ккал	или $9,84 \cdot 10^{-25}$ ккал (0,59 ккал/моль).
79, табл. 22	4 сверху, последняя графа	3640	12 000
218	1 сверху	Смирнов Сергей Иванович	Смирнов Серафим Иванович