С. И. СМИРНОВ

ВВЕДЕНИЕ В ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

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

С. И. СМИРНОВ

ВВЕДЕНИЕ В ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

МОСКВА «НЕДРА»
1974

УДК 556.3 : 550.4

Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1974, (ВСЕГИНГЕО), 264 с.

В книге изложены теоретические основы изучения геохимической истории подземных вод, разработанные с учетом представлений и методов термодинамики, физико-химической гидродинамики и химической кинетики. Детально рассмотрена геохимическая история седиментационных вод морского генезиса на стадиях субаквального (поровые воды донных океанических осадков) и континентального (пластовые воды кайнозойских бассейнов Японии и Сахалина) их нахождения. Охарактеризованы особенности геохимической эволюции подземных вод соленосных бассейнов.

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

Таблиц 44, иллюстраций 59, список литературы — 278 названий.

С $\frac{20\,806-298}{043(01)-74}$ 1974

© Всесоюзный научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО), 1974.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга посвящена изучению механизма формирования состава хлоридных подземных вод седиментационных бассейнов. Изучение проводится на основе представлений и методов термодинамики, физико-химической гидродинамики, теории тепло- и массопереноса, химической кинетики.

Первый этап этого изучения был посвящен выяснению генезиса солености хлоридных подземных вод, результаты которого изложены в монографии «Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. Анализ проблемы методами термодинамики и физико-химической гидродинамики» [123]. Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой продолжение названной монографии и составляет с ней единое целое. В монографии большое внимание уделено выяснению механизма и количественной оценке разных видов массопереноса в водной фазе седиментационных бассейнов в геологическое время. Эти вопросы в данной книге вновь не излагаются, хотя результаты их рассмотрения в монографии широко в ней используются. Предполагается, что читателю они известны.

На втором этапе предметом изучения являются макро- и микрокомпоненты состава хлоридных подземных вод (как консервативные, так и неконсервативные). При этом изучении использовать количественные оценки в такой же мере, как это было сделано на первом этапе, оказалось невозможным из-за недостаточного объема экспериментальных данных, характеризующих кинетику процессов массообмена между твердой и жидкой фазами седиментационных бассейнов.

Региональная гидрогеохимия вступила в такую стадию своего развития, когда дальнейший ее прогресс сдерживается из-за отсутствия теории формирования подземных вод. Одна из задач, возникающих при создании этой теории, заключается, по нашему мнению, в разработке научных основ изучения геохимической истории подземных вод. Решению этой задачи посвящена первая часть кни-

ги. В ней излагается теория гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов, которая может рассматриваться как научная основа качественного изучения механизма формирования и миграции химических элементов в водной фазе бассейнов подземных вод. Теория эта представляет совокупность математических моделей процессов массопереноса в седиментационных бассейнах. Правомерность использования этих моделей при анализе гидрогеохимических процессов в реальных бассейнах доказана на примере представительных геолого-гидрогеологических объектов.

Во второй части книги на основе этой теории рассмотрена геохимическая история седиментационных вод морского генезиса на двух стадиях их развития: на стадии субаквального морского осадконакопления и формирования седиментационных вод и на стадии континентального нахождения последних.

В третьей части книги охарактеризованы некоторые особенности геохимической эволюции хлоридных подземных вод в соленосных седиментационных бассейнах.

Анализ эмпирических данных на основе теории гидрогеохимических полей, результаты которого изложены во второй и третьей частях книги, позволил выявить основные черты сложного многофакторного механизма формирования химического макро- и микрокомпонентного состава хлоридных подземных вод. Он еще раз показал эффективность и плодотворность изучения геохимической истории подземных вод на основе теории и методов термодинамики, физико-химической гидродинамики и химической кинетики, которое систематически проводится автором данной книги с 1965 г.

Исследования его в этом направлении всегда находили доброжелательное отношение и поддержку со стороны многих ученых, из числа которых автору хотелось бы особо выделить П. Ф. Швецова и Н. В. Роговскую. При подготовке книги к печати автор имел возможность учесть замечания и пожелания С. Р. Крайнова, Б. Ф. Маврицкого, А. В. Щербакова и Л. А. Яроцкого, прочитавших рукопись книги. В обсуждении работы или отдельных ее разделов приняли участие А. Е. Бабинец, В. Д. Бабушкин, С. С. Бондаренко, М. Р. Никитин, Н. А. Огильви. Н. В. Тагеева и М. П. Толстой. Е. И. Лёвкина помогла автору в подготовке рукописи книги к печати. Всем им автор выражает свою искреннюю благодарность.

Работа выполнялась во ВСЕГИНГЕО в 1968—1971 гг.

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Введение

Изучить геохимическую историю подземных вод — это значит изучить геохимическую историю всех химических элементов, входящих в состав подземных вод, включая молекулы и ионы самой воды. Однако в таком широком понимании проблема эта сейчас не может быть поставлена *. Для этого есть три причины.

Во-первых, теоретически и экспериментально обоснованные представления современной физики о строении, составе и свойствах молекул и ионов воды дают основания считать, что последние не несут информации о своей геологически длительной предыстории. В самом деле период полураспада трития, единственного радиоизотопа воды, очень мал (12,262 лет), а стабильные изотопы воды, дейтерий и кислород-18, в термодинамических и геохимических обстановках, свойственных подземной гидросфере, участвуют в обратимых и необратимых физико-химических процессах, которые вызывают их фракционирование. Вследствие этого содержание изотопов в подземных водах не дает в общем случае указаний на историю последних. Во-вторых, современный уровень гидрогеохимической информации в отношении малых и рассеянных элементов недостаточен даже для выявления статистической картины их распределения в подземной гидросфере. В-третьих, в изучении большинства элементов и поныне существуют пробелы, не позволяющие проследить шаг за шагом их историю в подземной гидросфере. Пробелы эти являются следствием, с одной стороны, недостатка информации по отдельным стадиям химической эволюции подземных вод и, с другой, — недостаточной разработки методики изучения миграции элементов в подземной гидросфере в геологически длительное время. Последняя не может быть создана только на основе эмпирических данных и эмпирических обобщений, так как они не раскрывают механизма гидрогеохимических процессов, без знания которого невозможно решение ряда узловых вопросов миграции химических элементов в системе поверхностные воды $\rightleftarrows$ подземные воды $\rightleftarrows$ горные породы. Теоретический анализ процессов в этой системе является поэтому необходимым звеном в создании методики изучения геохимической истории подземных вод.

Следовательно, в настоящее время основную задачу изучения геохимической истории подземных вод можно видеть в выяснении

---

* Но она уже поставлена в геохимии океана [26].

механизма и кинетики миграции элементов в подземной гидросфере. При решении этой задачи на первом этапе можно ограничиться элементами типоморфными *. Они могут быть консервативными и неконсервативными. К первым относятся элементы подземных вод, химически, биохимически и физико-химически не реагирующие в данной природной обстановке с твердой фазой горных пород ** и с другими элементами водной их фазы; распределение таких элементов в подземных водах определяется процессами конвективного и молекулярного переноса в водной фазе горных пород. Концентрация и распределение в подземных водах неконсервативных элементов определяется как процессами массопереноса и химическими реакциями в водной фазе горных пород, так и процессами массообмена между твердой и водной фазами.

Механизм и кинетика миграции атомов в гетерогенных системах, к которым относится и система подземные воды $\rightleftarrows$ горные породы, изучаются теоретически и экспериментально во многих науках и при этом с разных позиций. Общие и прикладные вопросы макроскопической миграции атомов рассматриваются в термодинамике необратимых процессов, в гидродинамике (особенно в теории пограничного слоя) и физико-химической гидродинамике, в теории тепло- и массопереноса, в химической кинетике и хроматографии, в химической технологии и т. д. Во всех этих случаях применяется математическое моделирование изучаемых процессов, ибо математический подход позволяет более глубоко понять внутренний механизм процессов и количественно описать кинетические и динамические их проявления.

Математическое моделирование любого реального процесса заключается в составлении математических уравнений, адекватно характеризующих последовательное изменение какого-либо признака или явления, в нашем случае изменение химического состава (концентрации элементов и форм их нахождения в воде) и свойств подземных вод в пространстве и времени. Этой операции предшествуют: а) постановка задачи; б) составление физической модели процесса [138].

Постановка задачи определяет цель изучения процесса и пути ее решения, она должна быть по-возможности конкретной. При изучении геохимической истории подземных вод задача, как указывалось выше, сводится к выяснению закономерностей распределения и изменения концентрации i-го компонента состава подземных вод в любой точке пространства в ходе геологического времени.

---

* Элемент является типоморфным по отношению к некоторой группе элементов, если особенности его миграции в данной природной обстановке, достаточно изученные и познанные, можно использовать для характеристики миграции других, менее изученных элементов группы.

** Вероятно, все элементы подземных вод реагируют в той или иной степени с твердой фазой. Но в одних случаях эти реакции оказывают ощутимое влияние на концентрацию и распределение элементов в подземных водах, а в других оно мало́ или неуловимо общепринятыми методами химического изучения вод.

Составление физической модели процесса производится на основе теоретического его анализа с учетом фундаментальных законов, которым подчиняется механизм процесса. Этот необходимый шаг ведет к ясному пониманию сущности процесса, к его схематизации до уровня, обеспечивающего составление разрешимой системы уравнений.

Сложности реальных гидрогеохимических процессов соответствует сложность математических уравнений, описывающих эти процессы. Только в самых простых случаях решения таких уравнений могут быть получены аналитическими методами, а в остальных случаях необходимо использование вычислительной техники.

В уравнения, описывающие гидрогеохимические процессы, входят, независимо от их сложности, кинетические и динамические параметры процессов (коэффициенты диффузии, коэффициенты массопередачи, константы скорости химических реакций и пр.), которые не поддаются теоретической оценке и должны поэтому определяться экспериментально. Для гетерогенных систем водная фаза горных пород $\rightleftarrows$ минеральное и органическое вещество твердой фазы горных пород экспериментальное определение параметров только начинается. Более или менее надежные данные имеются по диффузионной миграции консервативных элементов в неподвижной водной фазе горных пород и в ряде случаев кристаллической решетке твердой мономинеральной фазы. Почти отсутствуют данные о коэффициентах массоотдачи и массопередачи между водной и твердой фазами даже наиболее распространенных в бассейнах подземных вод горных пород (глины, карбонатные породы и пр.), так же, как о коэффициентах диффузии в многокомпонентных растворах.

В этой ситуации достаточно точную количественную оценку миграции элементов в водной фазе горных пород можно получить только для таких консервативных компонентов химического состава подземных вод, как хлоридные соли. Последние — главный компонент основной массы подземных вод. Поэтому возможность такой количественной оценки представляет исключительное научное значение. В химически инертных породах другие компоненты состава подземных вод имеют коэффициенты диффузии, близкие по порядку величины к коэффициентам диффузии хлоридных солей в сходных термодинамических условиях. В этих относительно редких случаях возможны количественные оценки. В большинстве же случаев получить их в настоящее время нельзя. Однако качественное решение вопроса о направлении и кинетике диффузионной миграции солей в подземной гидросфере может быть получено для любой реальной ситуации.

Поскольку геохимическая история хлоридных солей как основного компонента солености подземных вод нами была исследована раньше [123], то основное внимание в данной работе обращено на

качественный анализ геохимической истории неконсервативных компонентов состава подземных вод.

Основой для решения этой задачи является теория гидрогеохимических полей, излагаемая ниже.

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

Частицы, образующие подземную гидросферу (молекулы и ионы воды и растворенных в ней веществ), находятся в непрерывном движении. Формы этого движения разнообразны [123]. Геохимическое значение имеют те из них, которые сопровождаются направленным перемещением частиц в пространстве, т. е. массопереносом.

Явления переноса (массы, энергии, импульса) * возникают в жидкостях и газах потому, что любая неравновесная система спонтанно стремится к состоянию термодинамического равновесия, при котором температура и химические потенциалы всех компонентов системы во времени не меняются и имеют одну и ту же величину во всех точках системы. Очевидно, что подземная гидросфера и любая ее макроскопическая часть далеки от состояния термодинамического равновесия, так как им свойственно градиентное распределение температуры и химических потенциалов.

Таким образом, одна из особенностей подземной гидросферы заключается в повсеместном развитии в ней процессов массопереноса, которые могут происходить в ней одним из двух теоретически возможных случаев: диффузией или конвекцией. В первом случае перенос массы осуществляется молекулярными потоками, во втором — массовыми потоками. Если перенос массы одновременно осуществляется и конвекцией, и диффузией, то имеет место конвективная диффузия.

В подземной гидросфере, которая находится в условиях геологически длительного воздействия планетарных (геогравитационного и геотермического) и региональных (концентрационных) полей, теоретически могут проявляться в качестве основных следующие виды массопереноса (табл. 1).

При математическом описании процессов массопереноса в системах, подобных подземной гидросфере, исходят из эмпирически проверенного предположения, что между градиентом X и сопряженным с ним потоком I имеет место линейное соотношение вида

$$I = LX, \tag{I.1}$$

где L — константа пропорциональности, характеризующая скорость приближения системы к состоянию равновесия и называемая коэффициентом переноса.

---

* Ниже будем рассматривать только перенос массы

Таблица I. 1

Основные виды массопереноса в подземной гидросфере

Действующая сила	Виды массопереноса	
	диффузионного	конвективного
Градиент геогравитационного поля	Бародиффузия	Вынужденная конвекция — фильтрация
Градиент геотермического поля	Термодиффузия	Естественная конвекция — тепловая
Градиент концентрации	Концентрационная диффузия	Естественная конвекция — концентрационная

Если процессы переноса имеют место в системе с n независимыми градиентами, то для них справедливо соотношение

$$\boldsymbol{I}_i = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{L}_{ik} \boldsymbol{X}_k \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{I. 2}$$

где обобщенный поток i-го компонента $\boldsymbol{I}_i$ и сопряженная с ним обобщенная сила $\boldsymbol{X}_k$ могут быть также векторами и тензорами.

Исходя из этого соотношения, скорость изменения концентрации i-го вещества в любой точке подземной гидросферы под влиянием действующих на последнюю силу можно описать уравнением *

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(c_i \vec{v}) = \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} c_i) + \operatorname{div}(D_i^T \operatorname{grad} T) + \\ + \operatorname{div}(D^p{}_i \operatorname{grad} \Phi) + K_i, \tag{I. 3}$$

где c_i — концентрация i-го вещества в данной точке во время τ;

$\vec{v}$ — вектор средней истинной скорости движения подземных вод;

D_i, D_i^T, D_i^p — коэффициенты концентрационной, термической и барической диффузии i-го вещества в водной фазе пористых пород;

T — абсолютная температура;

Φ — геогравитационный потенциал;

div — дивергенция;

K_i — локальное производство вещества i вследствие химических реакций.

Уравнение (I.3) представляет собой основное уравнение конвективно-диффузионного массопереноса в водной фазе водонасы-

* Уравнение справедливо для водной фазы, заключенной в недеформируемой пористой среде.

щенных пород и выражает баланс массы i-го вещества в бесконечно малом объеме жидкости. Член div $(c_i\vec{v})$ этого уравнения характеризует массовый перенос i-го вещества движущимися подземными водами. Его вклад в скорость изменения концентрации i-го вещества зависит от фильтрационной проницаемости горных пород и от величины градиента давления. Величина этого члена может поэтому варьировать в очень широких пределах, имея в глинистых и других водонепроницаемых отложениях значения, близкие или равные нулю.

Три первых члена в правой части уравнения (I.3) оценивают эффект концентрационной, термической и барической диффузии i-го вещества в водной фазе пористых сред. Эти виды диффузии возникают при наличии градиентов концентрации i-го вещества, температуры и давления соответственно, причем плотность диффузионных потоков зависит от величины этих градиентов и от значения кинетических коэффициентов D_i, D_i^T и D_i^P.

В уравнении (I.3) помимо концентрации переменными являются в общем случае скорость фильтрации, температура и скорость химических реакций. Поэтому данное уравнение необходимо рассматривать совместно с дифференциальными и алгебраическими уравнениями гидродинамики, термодинамики и химической кинетики [22, 99].

Совместное решение всех этих уравнений при заданных краевых условиях является основой для получения теоретических выводов о распределении и поведении i-го вещества подземных вод в пространстве и времени, т. е. для выяснения геохимической истории этого вещества. Практически такое решение получить нельзя из-за исключительной сложности исходных уравнений. Поэтому ниже, по мере необходимости, вводится ряд упрощающих предположений и ограничений.

Из уравнения (I.3) следует, что в любой точке подземной гидросферы скорость изменения концентрации i-го вещества определяется суммарным воздействием массового и молекулярного переноса i-го вещества и его химическим взаимодействием с другими растворенными веществами и водовмещающими породами. Возникает вопрос: каковы закономерности распределения i-го вещества в направлении его переноса, возникающие при различных соотношениях конвективного и диффузионного потоков?

Чтобы получить ответ на этот вопрос, используем следующее упрощающее уравнение (I.3) ограничения и предположения. В нашей работе [123] дана количественная оценка термо- и бародиффузионного массопереноса в подземной гидросфере, которая показывает, что в общем случае соответствующие потоки чрезвычайно малы по сравнению с концентрационно-диффузионными потоками. Ими можно поэтому в дальнейшем пренебречь. Исключение будет сделано только для поровых вод глубоководных донных осадков, где природная обстановка как будто бы благоприятна для термо-

и бародиффузионного разделения растворенных в поровых водах веществ. Далее предположим, что растворенные в подземных водах вещества между собой и с твердой фазой не реагируют, т. е. являются консервативными компонентами подземных вод. Это означает, что в уравнении (I.3) член $K_i=0$. Поскольку градиенты концентрации всех веществ, растворенных в подземных водах, относительно малы, то в первом приближении можно полагать здесь и ниже, что кинетический параметр D_i от пространственных координат, времени и концентрации не зависит.

С учетом сказанного получаем из уравнения (I.3)

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(c_i\vec{v}) = D_i \operatorname{div} \operatorname{grad} c_i = D_i \nabla^2 c_i, \qquad (I.4)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа.

Ограничимся рассмотрением массопереноса на стадии регулярного его режима, когда влияние начальных условий на скорость изменения концентрации i-го вещества имеет второстепенное значение; наиболее отчетливо этот режим проявляется при стационарном массопереносе, когда $\partial c_i/\partial\tau=0$.

В этом случае имеем

$$\operatorname{div}(c_i\vec{v}) = D_i \nabla^2 c_i. \qquad (I.5)$$

Необходимо найти решения уравнения (I.5) для трех случаев массопереноса: 1) когда отсутствует молекулярный перенос массы; 2) когда отсутствует конвективный перенос массы; 3) когда одновременно проявляются и конвективный и молекулярный механизмы переноса массы.

Для случая, когда отсутствует молекулярный перенос массы, из уравнения (I.5) имеем

$$\operatorname{div}(c_i\vec{v}) = 0. \qquad (I.6)$$

Если в подземных водах содержится n компонентов их состава, включая растворитель (i пробегает значения от 1 до n), то суммируя по всем n компонентам, получаем из уравнения (I.6)

$$\sum_1^n \operatorname{div}(c_i\vec{v}) = \operatorname{div}[(c_1 + c_2 + \ldots + c_n)\vec{v}] = \operatorname{div}(\rho\vec{v}) = 0, \qquad (I.7)$$

где ρ — плотность жидкости.

Уравнение (I.7) есть не что иное, как уравнение неразрывности, представляющее собой математическое выражение закона сохранения массы в гидроаэромеханике.

В этом уравнении вектор массовой скорости $\rho\overleftarrow{v}$ имеет, очевидно, компоненты ρv_x, ρv_y, ρv_z. Поэтому

$$\operatorname{div}(\rho\vec{v}) = \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = \rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) + v_x\frac{\partial\rho}{\partial x} + v_y\frac{\partial\rho}{\partial y} + v_z\frac{\partial\rho}{\partial z} = \rho\cdot\operatorname{div}\vec{v} + \vec{v}\cdot\operatorname{grad}\rho = 0. \quad (I.8)$$

Следовательно, условие сохранения массы приводит к соотношению

$$\operatorname{div}\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\vec{v}\operatorname{grad}\rho. \quad (I.9)$$

В уравнении (I.9) член $\operatorname{div} v$ может принимать значения меньше нуля, равные нулю и больше нуля.

Если жидкость несжимаема, то $\rho = \text{Const}$, $\operatorname{grad}\rho = 0$ и $\operatorname{div}\vec{v} = 0$. Для сжимаемых жидкостей выполняются соотношения $\operatorname{div}\vec{v} > 0$ в зоне расширения и $\operatorname{div}\vec{v} < 0$ в зоне сжатия.

Вода практически несжимаема, поэтому для подземных вод можно сделать вывод: плотность подземных вод остается постоянной при любом варьировании поля скоростей фильтрации этих вод, так как последние в процессе движения не порождаются и не исчезают.

Учитывая равенство $\rho = c_1 + c_2 + \ldots + c_n$ и то, что по условию все компоненты состава подземных вод химически нейтральны, получаем, что раз $\rho = \text{Const}$, то и $c_i = \text{Const}$. Это означает, что в чисто конвективных потоках (когда отсутствует диффузия и химические реакции) концентрация i-го и всех других компонентов состава подземных вод постоянна во всем объеме последних. Очевидно, что в направлении переноса i-го вещества его концентрация остается постоянной, т. е. распределена безградиентно.

Легко показать, что этот вывод сохраняет свою силу и в отношении нестационарных процессов переноса массы.

Рассмотрим перенос массы в отсутствие конвективного потока и химических реакций. Из уравнения (I.5) получаем для этого случая

$$D_i\nabla^2 c_i = 0. \quad (I.10)$$

В координатном представлении это уравнение можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} = 0. \quad (I.11)$$

Для анализа с интересующей нас точки зрения уравнение (I.11) слишком сложно, поэтому ограничимся рассмотрением одномерного массопереноса в направлении x

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = 0.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$c_i = C_1 x + C_2, \qquad (I.12)$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования.

Из уравнения (I.12) следует, что при постоянном коэффициенте диффузии D_i концентрация i-го вещества в направлении его переноса изменяется по линейному закону, т. е. характеризуется некоторым, в данном случае постоянным градиентом концентрации i-го вещества. Это положение находится в соответствии с определением молекулярно-концентрационной диффузии как процесса, возникающего при наличии градиента концентрации.

Из уравнения (I.5) легко получить уравнение одномерной конвективной диффузии в направлении x:

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0. \qquad (I.13)$$

Если принять D_i и v_x постоянными, то уравнение (I.13) можно рассматривать как линейное однородное уравнение с постоянными коэффициентами, общим решением которого служит выражение

$$c_i = C_1 \cdot e^{(v_x/D_i)x} + C_2, \qquad (I.14)$$

где C_1 и C_2 — произвольные постоянные.

С геометрической точки зрения функция (I.14) представляет собой семейство интегральных кривых, отображающих зависимость c_i от x и от величины отношения v_x к D_i. Функция (I.14) указывает, что при изменении x концентрация c_i изменяется по экспоненциальному закону. Следовательно, в случаях, когда одновременно проявляются конвективный и диффузионный потоки вещества и ни один из них не является пренебрежимо малым по сравнению с другим, результирующие конвективно-диффузионные потоки являются градиентными (в отношении концентрации).

Обобщая итоги рассмотрения массопереноса в подземной гидросфере, сделаем принципиальные выводы относительно распределения концентрации вещества в направлении его переноса: 1) чисто конвективные потоки массы суть потоки безградиентные; 2) чисто диффузионные и конвективно-диффузионные потоки массы суть потоки градиентные.

Это означает, что: 1) градиентное распределение концентрации вещества является следствием проявления механизма молекулярного переноса массы; 2) чистая конвекция не может вызвать никаких изменений в распределении концентрации до тех пор, пока не появятся градиенты концентрации, вызванные каким-либо другим механизмом.

Чтобы убедиться в справедливости второго вывода, рассмотрим зависимость концентрации i-го консервативного компонента состава подземных вод от движения последних. Пусть распределение концентрации c_i непрерывно в пространстве и времени, так что

$c_i = c_i(x, y, z, \tau)$. Предположим, что в произвольной точке подземных вод M концентрация i-го вещества равна c_i, а точка M движется по закону [56]

$$x = x(\tau), \quad y = y(\tau), \quad z = z(\tau).$$

Если в некоторый момент времени, принимаемый за начальный, точка M имеет координаты x, y, z, то через время $d\tau$ она окажется в новом положении с координатами $x+dx$, $y+dy$, $z+dz$. При этом концентрация c_i изменится на величину dc_i. Если изучать изменение концентрации c_i в точке M по мере ее движения, то концентрация c_i будет представлять собой сложную функцию времени

$$c_i = c_i[x(\tau), \ y(\tau), \ z(\tau), \ \tau].$$

Скорость изменения концентрации c_i «вдоль траектории» частицы M с учетом формулы для производной сложной функции равна

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \frac{\partial c_i}{\partial x} \cdot \frac{dx}{d\tau} + \frac{\partial c_i}{\partial y} \cdot \frac{dy}{d\tau} + \frac{\partial c_i}{\partial z} \cdot \frac{dz}{d\tau} + \frac{\partial c_i}{\partial \tau}. \qquad (I.15)$$

В этом уравнении частная производная $\partial c_i/\partial\tau$ берется в точке, фиксированной относительно внешней системы координат.

Замечая, что $dx/d\tau$, $dy/d\tau$ и $dz/d\tau$ являются компонентами скорости движения частицы M, можно записать

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \frac{\partial c_i}{\partial x} v_x + \frac{\partial c_i}{\partial y} v_y + \frac{\partial c_i}{\partial z} v_z + \frac{\partial c_i}{\partial \tau}. \qquad (I.16)$$

Если концентрация c_i во времени не меняется, то $\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = 0$ и справа остаются только первые три слагаемые. Очевидно, что они определяют скорость изменения концентрации c_i при движении точки M из одного положения в другое, если каждому положению соответствует свое значение концентрации c_i. Эта скорость называется конвективной (переносной), так как она представляет изменения, которые обусловлены массовым движением частиц жидкости. Последний член в правой части уравнения (I.16) дает скорость изменения концентрации c_i в любой фиксированной точке во времени; эта скорость называется локальной (местной).

Зависимость (I.16) имеет чисто формальный характер и не дает никакой информации о процессах, вызывающих изменение распределения концентрации c_i. Она только указывает, что в общем случае скорость изменения во времени концентрации c_i в подземной гидросфере складывается из конвективной и локальной скоростей изменения концентрации.

Анализируя уравнение (I.16), нетрудно получить следующие выводы: 1) распределение концентрации c_i в подземной гидросфере стационарно, т. е. независимо от времени, если локальная ско-

рость изменения, $\partial c_i/\partial\tau$, равна нулю; 2) конвективная скорость изменения концентрации c_i в подземной гидросфере не проявляется, если отсутствует движение или поле однородно, т. е. если $v_x=v_y=v_z=0$ или $\partial c_i/\partial x=\partial c_i/\partial y=\partial c_i/\partial z=0$; 3) если скорость изменения концентрации c_i вдоль траектории равна нулю ($dc_i/d\tau=0$), то локальная скорость равна конвективной, но имеет обратный знак.

Мысленно выделим в подземной гидросфере элементарный объем водной фазы $dx\cdot dy\cdot dz$ и составим баланс i-го вещества, поступающего в этот объем по механизму конвекции и диффузии. В результате этой операции получим [163, 263]

$$\frac{\partial c_i}{\partial\tau}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)-$$
$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}(c_iv_x)+\frac{\partial}{\partial y}(c_iv_y)+\frac{\partial}{\partial z}(c_iv_z)\right]^*, \qquad (I.17)$$

где D_x, D_y, D_z — коэффициенты диффузии i-го вещества в водной фазе горных пород в направлении x, y и z соответственно; v_x, v_y, v_z — истинная скорость движения водной фазы горных пород в направлении x, y и z соответственно.

Последний член можно написать в виде

$$-v_x\frac{\partial c_i}{\partial x}-v_y\frac{\partial c_i}{\partial y}-v_z\frac{\partial c_i}{\partial z}-c_i\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}\right).$$

В несжимаемых жидкостях, к которым относится и вода, член в скобках равен нулю. Поэтому имеем

$$\frac{\partial c_i}{\partial\tau}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)-$$
$$-\left(v_x\frac{\partial c_i}{\partial x}+v_y\frac{\partial c_i}{\partial y}+v_z\frac{\partial c_i}{\partial z}\right). \qquad (I.18)$$

Следовательно, локальное изменение концентрации c_i во времени равно диффузии минус эффект конвекции.

Принимая во внимание уравнение (I.16), получаем

$$\frac{dc_i}{d\tau}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial c_i}{\partial z}\right). \qquad (I.19)$$

Таким образом, скорость изменения концентрации любого консервативного компонента подземных вод в направлении движения последних является следствием диффузионного его переноса в водной фазе.

---

* Это уравнение тождественно уравнению (I.4), записанному в векторной форме.

Для неконсервативных компонентов состава подземных вод будем иметь соответственно

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x \frac{\partial c_i}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y \frac{\partial c_i}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z \frac{\partial c_i}{\partial z}\right) - \\ - \left(v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_i}{\partial z}\right) + K_i, \qquad (I.20)$$

где K_i — скорость изменения концентрации i-го вещества за счет реакций внутри водной фазы и массопередачи между жидкой и твердой фазами горных пород.

Из (I.20) следует, что скорость изменения концентрации i-го вещества в фиксированной точке подземной гидросферы равна эффекту диффузии минус эффект конвекции и плюс эффект реакций и массопередачи.

Сравнивая (I.20) и (I.16), получаем

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x \frac{\partial c_i}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y \frac{\partial c_i}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z \frac{\partial c_i}{\partial z}\right) + K_i. \qquad (I.21)$$

Следовательно, изменение концентрации во времени неконсервативного компонента подземных вод в направлении движения последних является следствием диффузионного его переноса в водной фазе, реакций с другими компонентами водной фазы и массопередачи между водной и твердой фазами горных пород.

Отсюда ясно, что концентрация любого компонента состава подземных вод не будет изменяться в направлении их движения, если не возникнут градиенты концентрации этого компонента, вызванные процессами молекулярного массопереноса. Последние могут быть следствием: а) диффузионного массопереноса в водной фазе; б) химических и биохимических реакций в водной фазе; в) химического и физико-химического взаимодействия компонентов водной фазы с твердой фазой горных пород; г) неоднородности в распределении концентрации, вызванной геолого-гидрогеологическими процессами.

Обширные эмпирические данные по очень большому числу бассейнов подземных вод, содержащих минерализованные подземные воды, показывают, что для таких бассейнов характерно отчетливо выраженное градиентное распределение концентрации компонентов химического состава подземных вод. Градиенты наблюдаются как в вертикальном разрезе бассейнов, так и по погружению водоносных горизонтов и в общем случае являются трехмерными.

Поскольку в общем случае геологические, а также конвективные (фильтрационные) процессы не являются причиной появления этих градиентов *, то необходимо следует вывод: гидрогеохимиче-

* В отношении геологических процессов утверждение непосредственно следует из несопоставимости, за редкими исключениями, наблюдаемой солености и состава хлоридных подземных вод, резко преобладающих в подземной гидросфере, с литолого-фациальными и геохимическими особенностями вмещающих их отложений.

ская структура бассейнов подземных вод ниже зоны пресных вод является следствием региональных геологически длительных процессов массопереноса, протекающих по механизму диффузии и конвективной диффузии.

Вывод этот дает, в частности, возможность логически установить, что постулированная Н. К. Игнатовичем [60] связь гидрогеохимической структуры бассейнов с их гидродинамической структурой отражает физически достоверный эффект конвективной составляющей региональных процессов массопереноса. Однако этот эффект не может быть причиной градиентного распределения концентрации, поэтому на основе только названной связи нельзя понять и объяснить наблюдаемую гидрогеохимическую структуру бассейнов подземных вод.

КРАЕВЫЕ УСЛОВИЯ

Уравнение конвективно-диффузионного массопереноса является основой для изучения геохимической истории i-го компонента состава подземных вод, так как в нем содержатся все факторы и силы, определяющие концентрацию, распределение и миграцию i-го вещества в подземной гидросфере. В математическом отношении это уравнение при записи его в координатной форме (см. уравнение I.20) представляет собой дифференциальное уравнение с частными производными второго порядка и переменными коэффициентами. Чтобы решить это уравнение, необходимо сформулировать условия однозначности или, иначе, краевые условия. Последние позволяют выделить, обособить изучаемый процесс из бесчисленного их множества, описываемого уравнением (I.3). Они включают. 1) геометрические условия, характеризующие форму и линейные размеры системы, в которой протекает изучаемый процесс; 2) физические условия, характеризующие физические свойства системы и ее окружения (кинетические параметры, проницаемость, распределение внутренних источников и стоков i-го вещества и пр.); 3) начальные условия, характеризующие распределение концентрации i-го вещества в системе в момент времени, с которого начинается изучение процесса и принимаемого поэтому за начальный; для стационарных процессов эти условия отпадают; 4) граничные условия, характеризующие взаимодействие системы с ее окружением.

В математическом анализе доказывается, что нельзя получить одновременно два (или больше) решения, которые удовлетворяют самому уравнению и краевым условиям. Доказательство называется теоремой единственности решений.

Раскроем смысл краевых условий применительно к подземной гидросфере. Предварительно отметим, что интегрирование уравнения (I.3) при заданных краевых условиях, а в этом заключается его решение, может быть выполнено только для систем континуальных, к которым применимы все уравнения переноса (массы, энергии, количества движения).

Региональная неразрывность

Более чем вековой опыт регионального изучения подземных вод до глубин 4—5 км указывает, что ниже уровня грунтовых вод все пустоты горных пород заполнены водой, образующей регионально неразрывную макроскопическую систему. В основе явления находятся два свойства жидкостей и газов: их сплошность (континуум) и легкая подвижность (текучесть).

Любая жидкость по своей микроструктуре дискретна, однако макроскопически она может рассматриваться как континуум (т. е. как непрерывная среда) во всех случаях, когда характерные линейные размеры области ее течения (в нашем случае диаметр пор или величина раскрытия трещин) достаточно велики по сравнению с амплитудой теплового движения молекул жидкости. Из-за ничтожно малой величины последней ($\sim 10^{-8}$ см) сравнительно с размерами водопроводящих пор и трещин (см. ниже) условие сплошности выполняется во всех макроскопических объемах пород.

Из опыта известно, что всякий объем жидкости способен как угодно изменять свою форму под действием сколь угодно малых внешних сил. Это свойство жидкости называют текучестью. Последняя является следствием исключительной краткости времени релаксации напряжений, возникающих в жидкостях под влиянием внешних сил. У свободной воды время релаксации имеет порядок величины 10^{-11} с. Это означает, что сопротивление изменению формы свободная вода может проявлять в промежутки времени не свыше 10^{-11} с. В более длительные отрезки времени проявляется свойство текучести, полностью маскирующее упругие и прочностные свойства воды. На контакте с глинистыми частицами вода под влиянием частичных сил приобретает структурную вязкость, значительно превышающую вязкость свободной воды. Текучесть ее в связи с этим должна заметно снижаться, так как текучесть — величина, обратная вязкости. Снижение это приурочено к пленке воды, толщина которой не превышает, вероятно, нескольких десятков ангстремов Вода в этой пленке приобретает упругость формы.

Региональной неразрывности подземных вод не противоречит то обстоятельство, что часть вод бассейнов передает гидростатическое давление (воды водоносных горизонтов), а другая часть не передает (воды водоупорных отложений). На единство тех и других вод указывают, в частности, результаты изучения упругих свойств водонасыщенных формаций. Наличие в бассейнах подземных вод скоплений нефти и газа также не противоречит представлению о региональной неразрывности подземных вод, поскольку эти скопления имеют локальный характер и могут формироваться и существовать только в условиях региональной неразрывности подземных вод.

Неразрывность водной фазы водонасыщенных формаций горных пород позволяет рассматривать эту фазу как континуальное физи-

ческое поле. Изучение этого поля в геохимических аспектах может производиться на основе уравнения конвективно-диффузионного массопереноса. Отметим некоторые свойства физических полей, которые необходимо, в частности, учитывать при формулировке краевых условий.

Физические поля

Для решения вопросов формирования подземных вод необходимо знать распределение в пространстве основных свойств и параметров подземных вод, а также пород, их вмещающих: плотности, вязкости, концентрации, давления, энергии, температуры, пористости и пр. Для обозначения части бассейна (или всего бассейна), в которой рассматривается распределение любого свойства подземных вод, можно использовать физическое понятие и термин «поле». Так, например, температура воды в разных точках бассейна подземных вод образует поле температур, а концентрация некоторого компонента химического состава подземных вод — поле концентрации этого компонента.

В зависимости от характера исследуемой величины поля могут быть скалярными, векторными и тензорными. Поля температур; плотностей и концентраций — поля скалярные, поля скоростей фильтрации — векторные, а поля давлений — тензорные. Однако поля градиентов скалярных величин также являются полями векторными. Например, химический потенциал — скаляр, а градиент химического потенциала — вектор. Поле градиента химического потенциала есть поле векторное. Теоретически можно различать поля стационарные (установившиеся), если они не меняются с течением времени в каждой точке пространства, и нестационарные (неустановившиеся), если такое изменение происходит. В бассейнах подземных вод поля всех величин являются нестационарными в геологическом времени, поэтому при изучении формирования подземных вод поля всех величин должны рассматриваться только как нестационарные. Однако при решении вопросов инженерной гидрогеологии поля некоторых величин можно принимать за стационарные при условии, что время «стационарного состояния» этих величин очень мало́ по сравнению с общим временем их развития или, иначе говоря, время наблюдения величины очень мало по сравнению со временем релаксации этой величины.

Распределение любой величины S в поле этой величины описывается в декартовой системе координат x, y, z функцией $S=S(x, y, z, \tau)$, где τ — время. Учитывая свойства реальных физических полей, обычно принимают, что функция эта однозначная, непрерывная, конечная, дифференцируемая и линейная *. При изучении подземной гидросферы время рассматривается не как равноправная четвертая координата, а скорее как некоторый дополни-

* Эти термины используются в общепринятом в математике смысле.

тельный параметр в трехмерном пространстве, ибо распределение любого свойства подземных вод S фактически изучается в фиксированный момент времени τ.

Если свойство S скаляр, то геометрическое место точек, имеющих одинаковую величину свойства S, образует эквискалярную поверхность. К таким поверхностям относятся, например, изобарическая — поверхность равных давлений, изотермическая — поверхность равных температур, изопикническая — поверхность равных плотностей.

Вдоль эквискалярной поверхности величина свойства S должна быть постоянной. Математически это условие записывается в виде

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy + \frac{\partial S}{\partial z} dz = 0. \qquad (I.22)$$

Уклон эквискалярных поверхностей в направлении горизонтальных координат x и y равен соответственно

$$i_x = \frac{dz}{dx} = -\frac{\frac{\partial S}{\partial x}}{\frac{\partial S}{\partial z}}, \quad i_y = \frac{dz}{dy} = -\frac{\frac{\partial S}{\partial y}}{\frac{\partial S}{\partial z}}. \qquad (I.23)$$

Изменение свойства S в его поле наблюдается в направлениях, пересекающих эквискалярные поверхности. При этом наиболее резкое изменение S имеет место в направлении нормали n к эквискалярной поверхности. В этом случае изменение S называют градиентом свойства S

$$\frac{\partial S}{\partial n} = \operatorname{grad} S. \qquad (I.24)$$

В бассейнах подземных вод поля различных величин совпадают полностью или только частично. Например, геогравитационное поле каждого бассейна есть единое для всего бассейна. Но говорить о едином для всего бассейна поле гидростатических давлений нельзя. В этом случае имеется, как правило, система полей давлений, приуроченных к водоносным горизонтам или комплексам и разделяемых водоупорными отложениями. Поля эти полностью разобщены или же сообщаются локально. Поле концентраций также обычно не является единым для всего бассейна. При этом поля концентраций разных компонентов состава подземных вод могут полностью или только частично совпадать друг с другом, а также с полями температур, давлений, скоростей и других величин.

В каждой точке поля (или его части) изменение данного свойства может быть следствием проявления внешних и внутренних процессов (или факторов). Например, распределение солености подземных вод в соленосном бассейне отображает, с одной стороны, влияние внешних процессов растворения соли, которые поддерживают соленость вод на границе их с солью на некотором мало варьирующем уровне, а с другой стороны, влияние внутренних

процессов массопереноса, которые определяют структуру поля (или его части) солености подземных вод.

Теория физических полей позволяет предсказывать распределение данного свойства подземных вод (температуры, концентрации и пр.) в его поле, если известны условия на границах поля (граничные условия), первоначальная структура поля (начальные условия) и соответствующие кинетические параметры его (коэффициенты проницаемости, диффузии, пьезо- или уровнепроводности, температуропроводности и пр.). Теория позволяет решать и обратную задачу, т. е. по известному полю свойства подземных вод оценивать внешние и внутренние условия развития поля. Эта возможность представляет особый интерес при изучении формирования подземных вод.

Проницаемость горных пород

Одним из наиболее существенных физических факторов, определяющих формирование подземной гидросферы и геохимическую историю подземных вод, является проницаемость водовмещающих горных пород. Необходимо различать проницаемость гидравлическую и диффузионную. В первом случае имеется в виду способность горных пород пропускать через систему сообщающихся между собой пустот (пор, трещин, каналов и пр.), пронизывающих породы, массовые потоки капельно-жидкой воды при наличии в последней градиента давления. Во втором случае имеется в виду способность водонасыщенных горных пород пропускать через водную фазу *, заполняющую сообщающиеся пустоты, молекулярные потоки растворенного вещества или же молекулярные потоки растворителя при наличии градиентов химических их потенциалов.

Оба вида проницаемости горных пород зависят от размеров и строения сообщающихся между собой пустот, от их количества в единице объема породы, от минералогического и гранулометрического состава пород, от наличия и относительного содержания в них глинистых частиц. Особое значение имеет проницаемость горных пород, обусловленная наличием в них пор **. По размеру последние можно разделить на ультракапиллярные, микрокапиллярные, капиллярные и суперкапиллярные. К первым относятся поры с радиусом менее $2 \cdot 10^{-7}$ см, ко вторым — поры с радиусом от $2 \cdot 10^{-7}$ до $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ см, к третьим — поры с радиусом от $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-3} см и к последним — поры с радиусом свыше 10^{-3} см [81].

---

* В нормальных условиях ($t=25°$ С, $p=1$ кгс/см^2) коэффициенты диффузии электролитов в водной фазе водонасыщенных пористых горных пород (пески, песчаники, глины, карбонатные породы и пр.) имеют значения 10^{-6}—10^{-7} см^2/с, коэффициенты диффузии атомов в минеральном скелете большинства горных пород имеют значения менее 10^{-20} см^2/с. Следовательно, диффузионная проницаемость водонасыщенных горных пород фактически определяется проницаемостью водной их фазы.

** Трещиноватость можно рассматривать как особый вид пористости [106].

В ультра- и микрокапиллярных порах свойства водной фазы полностью определяются силами адсорбционными, действие которых сказывается на расстояниях до $1—2 \cdot 10^{-6}$ см [135].

Ультракапиллярные поры полностью заполнены прочно связанной водой, находящейся под действием адсорбционного поля, влияние которого на движение водной фазы эквивалентно некоторому избыточному гидростатическому давлению. Вода эта совсем не подвержена действию силы тяжести, вязкость ее в десятки и сотни раз превышает вязкость свободной воды, а коэффициенты диффузии минерального вещества в ней на 2—4 порядка ниже, чем в свободных жидкостях.

Например, коэффициент самодиффузии Sr^{89} в свободной воде равен $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ см²/с, а в пристеночной пленке прочно связанной воды толщиной $5 \cdot 10^{-8}$ см — $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ см²/с [86].

Микрокапиллярные поры полностью заполнены прочно- и рыхлосвязанной водой, не подверженной действию силы тяжести. Коэффициент диффузии в рыхлосвязанной воде на 50—100% ниже, чем в свободной воде. Например, коэффициент самодиффузии дейтерия в свободной воде равен $2{,}34 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а в слое рыхлосвязанной воды $2{,}08 \cdot 10^{-6}$ см²/с при толщине слоя 10^{-6} см и $1{,}39 \times \times 10^{-6}$ см²/с при толщине слоя $3 \cdot 10^{-7}$ см [250].

В капиллярных и суперкапиллярных породах вода за пределами пристеночных адсорбционно-связанных слоев имеет вязкость и диффузионную проницаемость, свойственные свободной воде. Однако диффузионная проницаемость водонасыщенных горных пород с такими порами на несколько десятков процентов ниже, чем диффузионная проницаемость свободной воды главным образом из-за извилистости поровых каналов. В капиллярных порах вода почти не подвержена действию силы тяжести (им можно пренебречь с точностью примерно 6%), которая в значительной мере определяет поведение жидкостей в суперкапиллярных порах [81].

Прочность связи воды с кристаллической фазой зависит от температуры, так как последняя определяет энергию теплового движения частиц. При температурах 40—60° С ($p=1$ кгс/см²) эта энергия оказывается достаточной, чтобы преодолеть действие частичных сил, обусловливающих формирование рыхлосвязанной воды, а при температурах 60—100° С и более — действие сил, удерживающих прочносвязанную воду [110].

В порах капиллярных и суперкапиллярных движение воды достаточно точно описывается линейными уравнениями, в порах же микро- и ультракапиллярных вода приобретает вязко-пластические свойства, а ее движение описывается степенными уравнениями [2]. В этих случаях фильтрация начинается при градиентах напора более десяти единиц.

В горных породах всегда имеются поры нескольких размеров. Тем не менее по преобладающему размеру пор можно выделить в первом приближении три группы пород. Для первой из них характерны суперкапиллярные поры. К этой группе относятся галеч-

ники, гравий, крупно- и среднезернистые пески, кавернозные известняки и доломиты. Ко второй группе пород, характеризующейся преобладанием капиллярных пор, относятся средне-, мелко- и тонкозернистые пески, алевриты, слабосцементированные песчаники и алевролиты. Микрокапиллярные поры свойственны глинам, глинистым породам, мелкокристаллическим известнякам, трепелам, сильносцементированным песчаным породам, невыветрелым магматическим породам и пр. Цеолиты, глинистые минералы, глинистый цемент осадочных пород содержат только ультракапиллярные поры. Последние широко развиты также в микрозернистых осадочных и изверженных породах, где они являются основным видом межзерновой пористости.

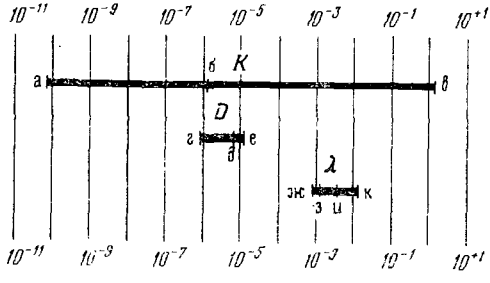


Рис. I.1. Экспериментально установленные пределы варьирования коэффициента фильтрации горных пород k (см/с), коэффициента диффузии хлористого натрия в водонасыщенных горных породах D (см²/с) и коэффициента теплопроводности горных пород и растворов электролитов λ (кал/см · с.град), (t=20° С, p=1 кгс/см²):

а — аргилит; б — глина плотная, в — галечник, г — очень плотные глины, д — водонасыщенные пески, е — свободная вода, ж — 50%-ный водный раствор бромистого магния, з — чистая вода, и — влажный песок, к — кварц и кварцит безводный

Гидравлическая проницаемость горных пород, всегда содержащих поры разного размера, определяется в основном порами более крупного размера. При градиентах давлений, наблюдаемых в бассейнах подземных вод, гидравлически проницаемы капиллярные и суперкапиллярные поры. Однако в породах, пронизанных порами того и другого размера, расход воды через капиллярные поры не превышает одного-двух процентов от общего расхода фильтрационного потока [109].

На рис. I.1 показаны экспериментально установленные пределы варьирования гидравлической и диффузионной проницаемости горных пород. Очевидно, гидравлическая проницаемость горных пород варьирует — при оценке ее посредством коэффициента проницаемости (*или* коэффициента фильтрации) — более чем в сто миллиардов раз при изменении градиентов напора от 10^2 до 10^{-3}. Диффузионная их проницаемость варьирует — при оценке ее по величине коэффициентов диффузии массы и тепла — менее чем в десять раз. Исключительно резко выраженная неоднородность гидравлической проницаемости горных пород позволяет разделить отложения — с учетом реально наблюдаемых в бассейнах подземных вод гидравлических градиентов — на проницаемые, полупроницаемые и практически непроницаемые для воды. В первом приближении к первым можно отнести отложения с коэффициентами проницаемости более 1000 миллидарси (коэффициенты фильтрации $K_ф$ 1 м/сутки). Ко вторым — отложения с коэффициентами проницаемости от 1 до 1000 миллидарси ($K_ф$ от 0,001 до 1 м/сутки). К по-

следним — отложения с коэффициентами проницаемости менее 1 миллидарси ($K_ф < 0{,}001$ м/сутки). Отложения последнего типа лишены пор с диаметром более 10^{-4} см.

Иначе обстоит дело с диффузионной проницаемостью горных пород. Хотя последняя и снижается по мере уменьшения величины пор, все водонасыщенные отложения бассейнов подземных вод характеризуются независимо от их литологического состава как относительно однородные по величине их диффузионной проницаемости. Это суждение в значительной мере относится и к практически водонепроницаемым отложениям. На это указывают, в частности, данные табл. I.2, характеризующие диффузион-

Таблица I.2

Коэффициенты самодиффузии дейтерия в водной фазе горных пород

Порода	t, °	Пористость, %	Влажность, %	Проницаемость, мд	Удельная поверхность, м²/г	Толщина водной пленки, Å	$D \cdot 10^6$, см²/сек	Источник
Свободная вода	25						23,4	[272]
Паста литиевого бентонита	25	90,4					5,07	[183]
Паста натриевого бентонита	25	90					4,22	[183]
То же	25		77				4,88	[183]
„	25		77				6,3	[183]
Глина торп	20		40		30	100	2,07	[250]
Глина эсерум	20		40		130	30	1,39	[250]
Песчаник		20		0,91			3,55	[27]
„		15		0,019			3,33	[27]
„		7		0,0032			2,14	[27]
„		5		0,0067			1,06	[27]
Алевролит		11		0,073			2,18	[27]
„		10		0,13			1,80	[27]
Аргиллит		13		0,022			3,93	[27]
Известняк		23		0,3			5,48	[27]

ную подвижность дейтерия в водной фазе пород с исключительно низкой гидравлической проницаемостью. Диффузионно очень слабо проницаемы непористые породы без водной фазы (например, уплотненная каменная соль) и породы, водосодержащие поры которых между собой не связаны (некоторые разности вулканогенных пород). Породы или минералы, радиус пор которых не превышает 10^{-7} см, характеризуются более высокой, чем у непористых пород, диффузионной проницаемостью. Например, коэффициенты самодиффузии натрия в цеолитах, диффузия ионов в которых лимитируется наиболее узкими местами — окнами, образованными атомами кислорода и имеющими диаметр 2,3—3,9 Å, составляют величину порядка 10^{-12}—10^{-13} см²/с, а в водной фазе водо-

насыщенной каолиновой пасты (пористость $\sim 70\%$) $2{,}55—6{,}92 \times \times 10^{-6}$ см^2/с.

В любом реальном бассейне подземных вод распространены отложения с гидравлической проницаемостью от самой минимальной (глинистые породы) до очень значительной (например, галечники). При этом во всех бассейнах преобладают отложения с низкой поровой проницаемостью. Учитывая это, примем в качестве общего правила, что: 1) процессы молекулярного (диффузионного) переноса массы (и тепла) могут проявляться во всех водонасыщенных горных породах и при этом с мало варьирующей интенсивностью; 2) процессы объемного (фильтрационного) переноса массы (воды и растворенного в ней вещества) могут протекать в относительно ограниченных объемах пород, выполняющих бассейны, и при этом с очень широко варьирующей интенсивностью. Иначе говоря, в седиментационных бассейнах молекулярные процессы переноса массы (и тепла) всюдны, а конвективные существенно локализованы. Это обстоятельство имеет существенное значение, так как дает возможность значительно упростить решение уравнения конвективно-диффузионного переноса. Убедимся в этом.

Осадочные формации, выполняющие бассейны подземных вод, в общем случае представляют собой чередование фильтрационно-проницаемых и непроницаемых отложений. Если не учитывать процессы вертикального перетекания подземных вод по локальным «гидрогеологическим окнам» (разрывы, зоны дробления, литологическая неоднородность и пр.), то нередко можно исходить из предположения, что вертикальная составляющая фильтрационного потока массы равна нулю. Это означает, что в случаях, когда рассматривается массоперенос в вертикальном направлении, член $\operatorname{div}(c_i v)$ в уравнении (I.3) можно принимать равным нулю.

Чтобы убедиться в допустимости этого предположения, остановимся на количественной оценке соотношения конвективного и диффузионного членов уравнения (I.3) посредством безмерного критерия конвективного массопереноса, называемого числом Пекле и определяемого соотношением

$$\mathrm{Pe} \equiv \frac{UL}{D}, \tag{I.25}$$

где Pe — число Пекле;

U — характерная скорость;

L — характерный линейный размер;

D — коэффициент молекулярной диффузии.

В качестве характерных скорости и размера можно избрать соответственно истинную скорость фильтрации v (см/с) и проницаемость K (см^2). Тогда с учетом размерности величин v, D и K соотношение (I.25) перепишем в виде

$$\mathrm{Pe} \equiv \frac{v\sqrt{k}}{D}. \tag{I.26}$$

Из уравнения (I.26) следует, что при одной и той же проницаемости водовмещающих пород величина числа Пекле находится в зависимости от соотношения средней массовой скорости движения подземных вод v и кинетической константы молекулярно-диффузионного переноса D. В отличие от v величина D в водонасыщенных породах варьирует в относительно узких пределах (см. рис. I.1). Поэтому малым значениям скорости v, соответствуют малые значения числа Ре, и наоборот. Справедливо и обратное суждение: если число Ре мало, то перенос и распределение вещества в подземных водах должны быть обусловлены в основном процессами молекулярной диффузии; если число Ре велико, то перенос и распределение вещества в подземных водах должны быть обусловлены в основном процессами конвекции. Из соотношения (I.26) видно также, что величина числа Ре зависит, хотя и в меньшей степени, от проницаемости сред, будучи тем больше, чем выше коэффициент проницаемости K.

Экспериментальное изучение конвективной диффузии в трубах, заполненных гранулированными материалами (песок, гравий, стеклянные шарики и пр.), показало, что в первом приближении малыми следует считать значения числа Ре меньше 10^{-2}, а большими — больше единицы. При значениях числа Ре от 10^{-2} до 1 влияние диффузии и конвекции на массоперенос более или менее соизмеримо [120].

Исходя из соотношения (I.26), можно оценить порядок величины истинной скорости движения подземных вод v, соответствующий названным выше значениям числа Ре. Наибольшей проницаемостью обладают галечники, сильно закарстованные известняки и сильно трещиноватые породы. Коэффициент проницаемости K этих пород имеет значения порядка 10^{-6} см^2. Весьма слабо проницаемые отложения (суглинки, слабо трещиноватые породы) характеризуются коэффициентами проницаемости порядка 10^{-10} см^2. Почти непроницаемые глины, плотные мергели и другие массивные породы имеют величины коэффициента $K<10^{-11}$ см^2. Порядок величины коэффициента диффузии хлористого натрия, наиболее широко распространенного компонента минерализованных подземных вод, в водной фазе наиболее проницаемых пород составляет 10^{-5} см^2/с, а в наименее проницаемых водонасыщенных породах 10^{-6} см^2/с.

Основываясь на этих числах, устанавливаем, что влияние молекулярной диффузии на перенос и распределение вещества в подземных водах пренебрежимо мало только в очень хорошо проницаемых породах (коэффициент фильтрации 10—100 м/сут) при истинной скорости движения вод более нескольких сотен м/год. Влияние же фильтрационного переноса становится пренебрежимо малым при истинной скорости движения воды, вероятно, менее метра/год и совсем не должно сказываться в так называемых водоупорных породах ($K<10^{-11}$ см^2, $K_ф<10^{-3}$ м/сут). В большинстве водоносных пород, проницаемость которых варьирует в указанных

пределах (от 10^{-11} до 10^{-6} см^2), перенос и распределение растворенных в подземных водах веществ должны определяться как конвекцией, так и диффузией.

Учитывая важность полученных выводов, дополнительно оценим перенос i-го вещества подземных вод чисто конвективным и чисто диффузионными потоками по абсолютной величине продвижения фронта соответствующего потока за промежуток времени τ.

Глубина h диффузионного проникновения вещества в неподвижной водной фазе горных пород находится в следующей зависимости от τ:

$$h = 4\sqrt{D\tau}. \qquad (I.27)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии i-го вещества в водной фазе пористых горных пород.

Дальность переноса этого же вещества в чисто конвективных потоках за время τ равна

$$l = \frac{K_ф}{n} i\tau, \qquad (I.28)$$

где $K_ф$ — коэффициент фильтрации,
n — коэффициент эффективной пористости,
i — гидравлический уклон.

Примем в качестве характерных следующие значения величин, входящих в уравнения (1.27) и (1.28): $D_{глина} = 10^{-6}$ см^2/с; $K^ф_{глина} = 10^{-6}$ см/с, $n_{глина} = 0{,}1$, $D_{песок} = 7 \cdot 10^{-6}$ см^2/с, $K^ф_{песок} = 10^{-4}$ см/с, $n_{песок} = 0{,}3$.

Гидравлический уклон i примем равным 0,01.

Подставляя все эти числа в уравнения (I.27) и (I.28), получим (табл. I.3).

Таблица I.3

Дальность диффузионного и конвективного переноса i-го вещества в зависимости от времени и литологического состава водовмещающей среды

Время τ, лет	Водовмещающая среда			
	Глина		Песок	
	h, м	l, м	h, м	l, м
1	0,22	0,03	0,59	3,15
10^6	$2{,}24 \cdot 10^2$	$3{,}15 \cdot 10^4$	$5{,}92 \cdot 10^2$	$3{,}15 \cdot 10^6$
$100 \cdot 10^6$	$2{,}24 \cdot 10^4$	$3{,}15 \cdot 10^6$	$5{,}92 \cdot 10^4$	$3{,}15 \cdot 10^8$

Мы видим, что только при малой величине τ дальность диффузионной миграции вещества может быть больше или соизмерима с дальностью чисто конвективного его переноса. Но такие проме-

жутки времени геологическим процессам не свойственны. Поэтому в вертикальном разрезе бассейнов, где наибольшая дальность миграции определяется мощностью осадочных чехлов бассейнов и не превышает поэтому нескольких километров, соленость подземных вод и концентрация в них консервативных компонентов должны формироваться за счет чисто конвективных процессов и должны быть однородны. Но этот вывод находится в противоречии с обширной информацией о гидрогеологической структуре седиментационных бассейнов, одной из характерных особенностей которой является градиентное распределение концентрации консервативных компонентов в вертикальном разрезе бассейнов. Такое распределение концентрации, как было показано выше, всегда является следствием молекулярного переноса массы. Отсюда можно сделать только один вывод: в вертикальном разрезе бассейнов, содержащих глинистые и другие слабо проницаемые формации, роль конвективной составляющей пренебрежимо мала, вследствие чего распределение в этом направлении концентрации химически мало активных компонентов состава подземных вод должно полностью или в основном определяться процессами молекулярной диффузии. Иначе говоря, региональные процессы перетекания пластовых вод из одного горизонта в другой через разделяющие их слабопроницаемые породы, как правило, не должны влиять на гидродинамическую и гидрогеохимическую структуры бассейнов подземных вод *.

Следовательно, при общем рассмотрении регионального массопереноса в вертикальном разрезе таких бассейнов можно пренебречь вертикальной конвективной составляющей этого переноса. Это позволяет упростить уравнение (I.3), на чем мы остановимся ниже.

Геотемпературное поле

Геотемпературное или тепловое поле Земли носит планетарный характер. В геосферах, содержащих подземные воды, это поле отличается существенной неоднородностью. Оно формируется под влиянием двух основных источников тепла: солнечной радиации и глубинного. В соответствии с этим геотемпературное поле делится на две зоны: гелиотермозону и геотермозону. Мощность первой зоны не превышает 20—30 м. Зона характеризуется резко выраженной изменчивостью температуры во времени: отчетливо различаются суточные, месячные, сезонные и годовые периоды колебания температуры. При этом могут изменяться не только абсо-

* По оценке А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского [107], глины и глинистые сланцы составляют 49,5 и 39,4% всего объема осадочных пород на платформах и в геосинклинальных областях соответственно. В Западно-Канадском бассейне из $2{,}24 \cdot 10^6$ км^3 на долю глин приходится 56,9%, песчаников 11%, карбонатов 26,4%, эвапоритов 5,7%; средняя пористость глин 13,9, песчаников 15,7, карбонатов 8,2% [202].

лютные значения температуры, но и величины и направления градиентов ее. Геотермозона или собственно геотемпературное поле изучено до глубин, доступных современным методам бурения скважин. Имея в общем нестационарный характер, поле во времени меняется относительно медленно и в фиксированные моменты времени может рассматриваться как квазистационарное. Температура на изученных глубинах увеличивается сверху вниз.

Геотемпературное поле бассейнов подземных вод подвержено локальным нарушениям: в областях нисходящего и восходящего массового движения вод, в местах нахождения локальных источников тепла и т. д. [92].

Геотемпературное поле оказывает глубокое воздействие на подземную гидросферу и процессы в ней происходящие, так как температура является одним из основных интенсивных параметров, определяющих состояние термодинамических систем. От температуры зависят: растворяющая способность подземных вод и скорость химических реакций в системе газы $\rightleftarrows$ воды $\rightleftarrows$ породы; свойства воды (вязкость, молекулярная структура и пр.), определяющие ее текучесть и диффузионную проницаемость; фазовое состояние подземных вод на разных глубинах и т. д. Влияние температуры на процессы массопереноса в подземной гидросфере рассмотрено в работе [*123*]. Здесь ограничимся приведением сведений, дающих представление о зависимости коэффициента самодиффузии ионов хлора в воде при бесконечном разбавлении [242].

t°, C	0	18	25	50	75	100	128	156
$D \cdot 10^5$, см²/сек	1,00	1,70	2,02	3,35	4,98	6,90	9,40	12,01

По интенсивности геотемпературных полей бассейны подземных вод подразделяются на бассейны платформ (максимальные температуры до 75—175° C), краевых прогибов (до 75—200° C) и складчатых областей (до 100—300° C) [83, 84]. Очевидно, что во всех бассейнах имеются зоны, в пределах которых процессы массопереноса существенно интенсифицируются повышенными температурами.

Однако ниже мы будем исходить из предположения об изотермическом характере геотемпературного поля, так как введение в уравнение (1.3) зависимости $D_i = f(t)$ чрезвычайно его усложняет. Понятно, что предположение ведет к занижению роли молекулярных процессов в формировании гидрогеохимической структуры бассейнов.

Геогравитационное поле

Это поле носит планетарный характер, и проявляется в том, что на помещенное в него тело действует сила тяготения, прямо пропорциональная массе тела. Последнее обстоятельство определяет очень малую роль геогравитационного поля в механике молекул и атомов, а следовательно, и в процессах молекулярного массопереноса.

Однако геогравитационное поле является основным энергетическим источником движения подземных вод по крайней мере в верхней части подземной гидросферы. Это определяет роль этого поля как основного фактора конвективного массопереноса. Влияние поля учитывается соответствующими уравнениями гидродинамики, которые решаются совместно с основным уравнением конвективно-диффузионного массопереноса.

В вертикальном разрезе седиментационных бассейнов, в чехле которых имеются глинистые и другие слабопроницаемые формации, движение подземных вод отсутствует или приурочено к «гидрогеологическим окнам». При изучении массопереноса в этом направлении необходимо поэтому учитывать только процессы бародиффузии, опосредствованные геогравитационным полем. Однако небольшая интенсивность бародиффузионных потоков и незначительная величина коэффициентов бародиффузии позволяют, как правило, считать геохимический эффект бародиффузии пренебрежимо малым [123].

Влияние давления на химические реакции в растворах начинает сказываться при величине давления не менее 3000 кгс/см^2 [9], т. е. при давлениях, которые не свойственны бассейнам подземных вод.

Концентрационные поля

Выше было показано, что подземные воды регионально неразрывны, а породы, их заключающие, обладают относительно однородной диффузионной проницаемостью независимо от литологического состава. Вследствие этого подземные воды как водоносных, так и водоупорных комплексов пород можно рассматривать как единое физическое поле *, в каждой точке которого концентрация в воде i-го вещества зависит от времени и от пространственных координат точки, т. е. $c_i = c_i(x, y, z, \tau)$. Такие поля Н. А. Огильви предложил называть гидрогеохимическими полями подземных вод [91].

Термин «гидрогеохимическое поле» был впервые использован в 1932 г. В. В. Штильмарком для характеристики минеральных вод Московской области. Уточненное определение этого термина он дал в 1938 г. в работе, посвященной описанию гидрогеохимических полей минеральных вод Европейской части СССР. Он писал в ней: «...мы в настоящее время будем характеризовать гидрогеохимическое поле, как геологический комплекс пород, для которого является типичным возможность течения в нем однородного гидрохимического процесса, могущего привести и приводящего

* Или как систему физических полей, если в бассейнах подземных вод имеются факторы (структурно-литологические, гидродинамические и пр.), которые разобщают подземные воды на обособленные этажи (например, залежи каменной соли и других безводных пород, резко выраженная гидродинамическая стратификация и пр.).

к образованию вод близкой, но не всегда однотипной минерализации» [150].

Определение Н. А. Огильви, в отличие от определения В. В. Штильмарка, связывает термин «поле» не с твердой фазой, а с жидкой, и фиксирует реально наблюдаемые признаки подземных вод вне зависимости от их происхождения, выяснение которого является, как правило, конечной целью исследований. Гидрогеохимическое поле в определении Н. А. Огильви — это одна из разновидностей физических полей. Поле это — четырехмерное (x, y, z, τ) пространство, описываемое математическими уравнениями. Эти уравнения отражают основные черты геохимической истории подземных вод и связывают основной объект геохимического изучения подземной гидросферы — концентрацию атомов — с термодинамическими, геолого-структурными, гидродинамическими и физикохимическими процессами и параметрами.

Концентрация — величина скалярная. Поэтому в концентрационных полях роль силы играет не концентрация, а градиент концентрации, $\operatorname{grad} c_i$. Однако методами термодинамики можно показать, что величина $\operatorname{grad} c_i$ является точной оценкой силы только в идеальных растворах, находящихся в изобарно-изотермических условиях. В общем же случае роль силы выполняет не $\operatorname{grad} c_i$, а градиент химического потенциала $\operatorname{grad} \mu_i$.

Каждый компонент i любого вещества независимо от фазово-агрегатного состояния последнего имеет химический потенциал μ_i, который является функцией температуры, давления, числа молей всех компонентов вещества и внешних силовых полей

$$\mu_i = \mu_i(T,\ p,\ c_1,\ c_2, \ldots, c_n,\ \Phi_i), \qquad (I.29)$$

где Φ_i — потенциал внешнего силового поля, отнесенный к одному молю i-го компонента;

μ_i — интенсивная величина, поэтому можно говорить о химическом потенциале компонента i в каждой точке поля точно так же, как говорят о концентрации или мольной доле i.

В дифференциальной форме имеем

$$d\mu_i = -\overline{S}_i\, dT + \overline{v}\, dp + RT\, d \ln a_i + d\, \Phi_i, \qquad (I.30)$$

где $\overline{S}_i$ — парциальная мольная энтропия компонента i;

v_i — парциальный мольный объем компонента i;

a_i — активность компонента i.

Активность $a_i = \gamma_i c_i$, где c_i — мольная доля компонента i, а γ_i — его коэффициент активности. Введение активности вместо концентрации позволяет учесть влияние на компонент i всех других компонентов состава системы.

В бассейнах подземных вод p — гидростатическое давление (вода принимается при этом несжимаемой), а Φ_i — потенциал

поля силы тяжести, причем $d\Phi_i = m_i g dz$, где m_i — масса одного моля i-го компонента, а z — вертикальная координата.

Для $\operatorname{grad} \mu_i$ имеем

$$\operatorname{grad} \mu_i = -\bar{S}_i \operatorname{grad} T + v_i \operatorname{grad} p + \operatorname{grad} RT \ln a_i + \operatorname{grad} \Phi_i. \quad (I.31)$$

Все химические процессы и превращения, происходящие в гомогенных и гетерогенных системах, а также процессы молекулярного переноса вещества в газообразных, жидких и твердых веществах определяются свойствами химического потенциала.

Теоретически и экспериментально установлено: 1) наличие в системе, гомогенной или гетерогенной, градиента химического потенциала вещества является необходимым и достаточным * условием диффузионного переноса этого вещества от участков или фаз системы с бо́льшими значениями μ_i к участкам (фазам) с меньшими его значениями; 2) в гетерогенной системе, находящейся в состоянии химического равновесия, химический потенциал вещества, которое может переходить из одной фазы в другую, имеет одно и то же значение в каждой из фаз; 3) химическая реакция будет протекать спонтанно, если сумма химических потенциалов реагирующих химических видов больше суммы химических потенциалов образующихся видов. Если эти суммы равны, то в системе имеет место химическое равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

В соответствии с первым утверждением можно записать для i-го компонента системы

$$q_i = -D_i \operatorname{grad} \mu_i, \quad (I.32)$$

где q_i — диффузионный поток через единичную площадку;

D_i — коэффициент диффузии.

Определение $\operatorname{grad} \mu_i$ реальных растворов представляет большие трудности, поэтому при региональной количественной оценке диффузионных процессов приходится исходить из предположения о наличии в системе изобарно-изотермических условий и в уравнение (I.32) вместо $\operatorname{grad} \mu_i$ вводится $\operatorname{grad} a_i$ или даже $\operatorname{grad} c_i$

$$q_i = -D_i \operatorname{grad} a_i, \quad (I.33)$$

$$q_i = -D_i \operatorname{grad} c_i. \quad (I.34)$$

В средних по геотермобарическим условиям бассейнах подземных вод замена $\operatorname{grad} \mu_i$ на $\operatorname{grad} a_i$ не влечет за собой значительной погрешности из-за относительно малого вклада в величину $\operatorname{grad} \mu_i$ членов, содержащих температуру, давление и геогравитационный потенциал [123].

Использование в уравнении (I.32) $\operatorname{grad} c_i$ вместо $\operatorname{grad} \mu_i$ в общем случае недопустимо, так как даже в бинарных растворах

---

* Предполагается, что внутри гомогенной системы или между соприкасающимися фазами гетерогенной системы непроницаемые для диффундирующего вещества преграды отсутствуют.

градиент концентрации больше градиента активности, причем величина разности $\operatorname{grad} c_i - \operatorname{grad} a_i$ тем больше, чем выше валентность ионных компонентов соли.

В уравнении (I.32) коэффициент диффузии D_i характеризует скорость выравнивания концентрации i-го компонента системы, которая является следствием теплового движения частиц, слагающих систему. Он имеет размерность L^2T^{-1}, например см²/с.

Числовые значения D_i зависят от фазового состояния, температуры и давления в системе, от концентрации и молекулярного веса диффундирующей соли, от наличия, вида и концентрации других солей, от вязкости среды [123]. Наибольшее влияние на величину оказывает фазовое состояние системы. В нормальных условиях ($p=1$ кгс/см², $t=25°$ С) коэффициенты диффузии в смесях газов имеют порядок величин (10^{-1}—10^{-2}) см²/с, в свободных жидкостях (в воде, органических жидкостях, в расплавленных солях, металлах и ртути) (10^{-5}—10^{-6}) см²/с, в твердых телах (10^{-8}—10^{-50}) см²/с. Из других факторов наиболее значительное влияние на величину D_i в жидкостях и твердых телах оказывает температура, а в газовых смесях давление.

Горные породы ниже уровня грунтовых вод представляют собой систему: твердое минеральное вещество — природные водные растворы. Свободные газы имеют локальное распространение. Из числовой оценки диффузионной проницаемости жидкостей и твердых тел, приведенной выше, следует вывод, что диффузионный перенос массы в бассейнах подземных вод должен в основном происходить в жидкой фазе горных пород.

Водные нахождения 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 своей диффузионной проницаемости приближаются к свободным жидкостям. Поэтому для кинетической характеристики молекулярно-диффузионной миграции минерального вещества в них могут быть использованы коэффициенты диффузии в свободных жидкостях, определенные с учетом термодинамической обстановки нахождения вод.

Ко второй группе относятся воды всех пористых осадочных пород, от галечников и песков до плотных глин. Экспериментальными исследованиями диффузии в водонасыщенных пористых средах, включая горные породы, установлено: 1) диффузия происходит в соответствии с уравнением (I.32); 2) коэффициенты диффузии одной и той же соли в водонасыщенных пористых средах значительно ниже, чем в свободной воде. Например, коэффициент диффузии хлористого натрия при комнатной температуре в свободной воде равен $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, в поровой воде среднезернистого песка $7 \cdot 10^{-6}$ см²/с, а в поровой воде плотной глины (типа майкопской) $1{,}62 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Таблица 1.4

Коэффициенты диффузии хлористого натрия в водонасыщенных горных породах с естественным сложением (температура комнатная)

Порода, ее возраст и местонахождение	Влажность, %	Пористость, %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$, см²/с	Источник
Современные морские илы, Каспийское море	37,2 41,5	49,8 52,5	5,91 5,45	[53]
Морские илы новокаспийского времени, Каспийское море (Q_4)	25,1 26,7	42,2 42,2	3,94 2,78	
Современные морские илы, Атлантический океан	46 49	— —	2,9 3,7	[147]
Современные морские илы, Черное море	59	—	5,7	
Морские илы новоэвксинского времени, Черное море (Q_3)	56	64,1	8,1	[94]
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	[61]
Хазарские морские глины, Каспийское море (Q_2)	27,9 29,9	43,6 44,9	4,52 3,94	[53]
Морские глины, Карелия (Q_1)	98,5	75,2	11,32	[94]
Морские глины, Каспийское море (N_2), глубина залегания:				
367—373 м	22,3	41,1	4,75	[53]
415—421 „	20,1	—	4,28	
451—463 „	19,0	34,5	2,20	
535—544 „	20,0	36,3	2,78	
615—623 „	15,8	30,3	0,93	
681—688 „	13,9	29,2	1,74	
780—787 „	12,3	27,5	1,85	
836—843 „	10,1	24,6	1,31	
864—871 „	9,5	20	1,04	
871—878 „	14,9	30,4	1,27	

Порода, ее возраст и местонахождение	Влажность, %	Пористость, %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$, см²/с	Источник
Аральские континентальные глины, юг Западно-Сибирской низменности (N_1)	24	40,4	3,59	[52]
Майкопские морские глины, Предкавказье (Pg_3)	29,3	44,2	1,62	[94]
Чеганские морские глины, юг Западно-Сибирской низменности (Pg_{2-3})	29,0	42,0	2,78	[52]
Спондиловые морские глины, Киевская область (Pg_2)	28,5 —	44,8 —	1,62 4,68	[102]
Мел чистый, Воронежская область (Cr_2)	35,9	47,4	8,70	[94]
Мел глинистый, Белоруссия (Cr_2)	32,9	49,0	6,02	
Мергель слабоглинистый, Воронежская область (Cr_2)	24,7	43,7	5,22	
Мергели глинистые, Верхне-Камский район (P)	15,7 19,0 16,8 9,3	29,6 37,1 33,1 25,3	4,86 3,82 3,94 2,43	[94]

Это уменьшение величины D является следствием: 1) сокращения под влиянием непроводящего скелета площади поперечных сечений, через которые происходит диффузия; 2) снижения градиентов концентрации вследствие извилистости диффузионных путей; 3) увеличения вязкости воды в капиллярных пустотах под влиянием частичных сил.

Следует отметить, что коэффициенты диффузии в водонасыщенных пористых средах, хотя и коррелируются с величиной пористости водовмещающих пород, но непосредственно от нее не зависят, так как величина пористости горных пород не несет в себе информации о размерах пор, а последние оказывают определяющее влияние на скорость диффузионного переноса массы.

Имеющиеся в литературе данные о диффузионной проницаемости водонасыщенных горных пород с естественным сложением сведены в табл. I.4.

К сожалению, эти данные относятся только к хлористому натрию, по другим же солям необходимые сведения отсутствуют, так

же как по коэффициентам диффузии в многокомпонентных растворах, насыщающих пористые среды. Однако хлористый натрий является главным компонентом подавляющей массы хлоридных подземных вод. Это обстоятельство позволяет получить в большинстве случаев надежные количественные оценки диффузионного массопереноса в подземной гидросфере [123].

Геометрические условия

Для седиментационных бассейнов характерна небольшая мощность формаций горных пород сравнительно с их распространением в плане, а также незначительная мощность осадочных чехлов бассейнов сравнительно с их горизонтальными размерами. Вследствие этого градиенты концентрации по вертикальной оси бассейнов значительно превосходят градиенты концентрации в горизонтальных направлениях. Это означает, что отдельные формации (водоносные горизонты, комплексы) и чехлы бассейнов можно рассматривать как неограниченные пластины, т. е. как системы, ограниченные двумя параллельными плоскостями, ширина и длина которых очень велика по сравнению с толщиной. В этом случае для ограниченного участка системы можно принимать, что $\frac{\partial c_i}{\partial x} \simeq \frac{\partial c_i}{\partial y} \cong 0$. При выполнении этого условия трехмерную систему можно свести — при математическом ее описании — к одномерной.

Осадочные чехлы бассейнов представляют собой чередование водоносных и относительно водоупорных отложений. Основное движение подземных вод — это движение внутрипластовое. Если скорость этого движения не превышает 1—2 м/год *, то влияние его на скорость вертикального молекулярного массопереноса будет относительно небольшим. Все это позволяет записать вместо уравнения (I.3) уравнение

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + K_i. \qquad (I.35)$$

Следовательно, в седиментационных бассейнах метаматической моделью процессов массопереноса в вертикальном разрезе бассейнов ниже зоны активного водообмена является уравнение одномерной молекулярной диффузии с внутренним источником диффундирующего вещества.

Ниже мы ограничимся рассмотрением геохимической истории подземных вод в вертикальном разрезе бассейнов, поскольку эмпирические данные регионального изучения их относятся в основном к этому случаю.

---

* Числа основаны на экспериментальном изучении так называемой поперечной диффузии из движущихся потоков [123].

Внутренние источники и стоки

Выясним смысл члена K_i, который, как было указано выше, характеризует локальные физико-химические и химические превращения и реакции. С этой целью рассмотрим возможные пути миграции i-го вещества в системе, состоящей из двух водонасыщенных формаций А и Б (рис. I.2). Мысленно выделим в формации Б элементарный объем dv, в который попадают и зерна твердой фазы, и межзерновая (поровая) жидкость (на рис. I.2 пока-

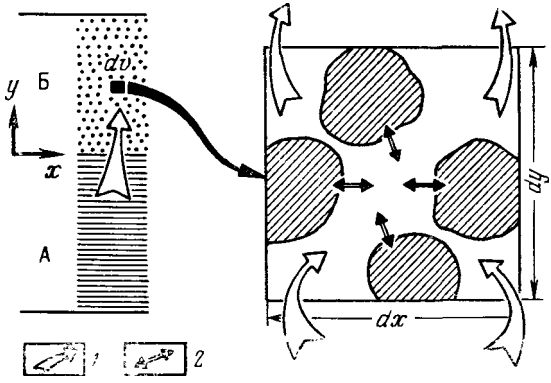


Рис. I.2. Принципиальная схема миграции i-го вещества в водонасыщенных формациях А и Б и в объеме dv:
1 — миграция i-го вещества из формации А в формацию Б; 2 — массопередача i-го вещества между твердой и жидкой фазами

зан разрез этого объема в плоскости xy). В этот объем i-ое вещество может поступать из-за его пределов, например, вследствие миграции в водной фазе — по любому механизму — из формации А в формацию Б. В самом элементарном объеме i-ое вещество может переходить из твердой фазы в жидкую или, наоборот, из жидкой фазы в твердую.

Остановимся на терминологии процессов миграции массы в гетерогенных системах. В теоретическое и экспериментальное изучение этих процессов основной вклад сделан, вероятно, специалистами в области химической кинетики. Они различают процессы массообмена или массопереноса, процессы массоотдачи и процессы массопередачи [64], которые следует, вероятно, различать и при геохимических исследованиях.

Явления массообмена или массопереноса состоят в переносе массы вещества из одной части пространства, с более высоким значением химического потенциала этого вещества, в другую, с меньшим значением последнего. Если перенос массы происходит в пределах только одной фазы гетерогенной системы, например

жидкой, то его называют массоотдачей. Перемещение вещества внутри пор твердого тела к поверхности раздела его с жидкостью или газом (или от нее) вследствие внутренней массоотдачи называется иногда массопроводностью. Массопередача представляет собой сложный процесс, включающий перенос массы в пределах одной фазы, перенос через поверхность раздела фаз и его перенос в пределах другой фазы; внутри каждой фазы вещество переносится путем диффузии, поэтому массопередача является следствием внутренней (в зернах твердой фазы) и внешней (в обтекающей их жидкости или газе) диффузии.

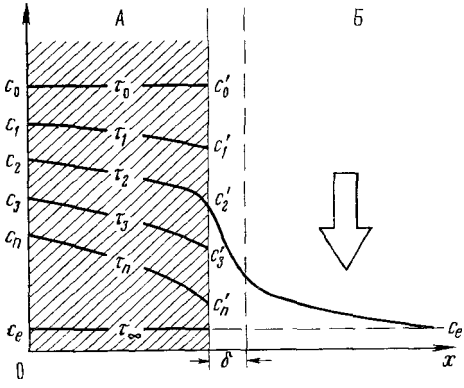


Рис. I.3. Распределение концентрации при массопередаче из твердой фазы в жидкую в зависимости от времени τ:

А — твердая фаза; Б — жидкая фаза; c_0, $c_1, \ldots, c_n$ — концентрация в твердой фазе при $x=0$ и $\tau=\tau_0, \tau_1, \ldots, \tau_n$. c_0', $c_1', \ldots, c_n'$ — концентрация на границе раздела фаз при $\tau=\tau_0$, $\tau_1, \ldots, \tau_n$; c_e — равновесная концентрация (при $\tau=\infty$); δ — толщина пограничного диффузионного слоя; стрелка — направление потока жидкости

Рассмотрим одномерный перенос вещества из твердого тела в поток жидкости, омывающий эту поверхность [64]. В начальный момент времени τ_0, когда начинается взаимодействие твердой и жидкой фаз, концентрация i-го вещества однородна в пределах всей твердой фазы и равна c_0 (рис. I.3). При времени $\tau>0$ (τ_1, $\tau_2 \ldots, \tau_n$) i-ое вещество непрерывно переходит из твердой фазы в жидкую, вследствие чего в твердой фазе возникает градиент концентрации $\partial c_i/\partial x$, непостоянный во времени, а распределение концентрации изменяется как показано на рис. I.3. В пределах твердой фазы i-ое вещество перемещается по механизму диффузии.

При переходе i-го вещества через границу раздела фаз оно диффундирует через слой жидкости δ, называемый пограничным диффузионным слоем, в пределах которого наблюдается наиболее резкое изменение концентрации i-го вещества в жидкой фазе. Еще дальше от границы раздела фаз, в ядре фильтрационного потока, концентрация i-го вещества снижается, приближаясь, как к пределу, к равновесной концентрации c_e. Перенос i-го вещества в ядре потока, внешняя массоотдача, происходит при развитом пограничном слое по конвективному механизму. Если жидкая фаза конвективно не перемещается, то перенос i-го вещества в пределах всей жидкой фазы к внешней границе системы идет по механизму молекулярной диффузии.

К границе раздела фаз площадью S за время τ со стороны твердой фазы подводится согласно первому закону Фика i-ое вещество в количестве (внутренняя диффузия)

$$I_i = -D_i S \frac{\partial c_i}{\partial x} \tau, \qquad (I.36)$$

а отводится от раздела фаз в водную фазу путем массотдачи (внешняя диффузия)

$$I_i = \beta_i S (c_{гр} - c_e) \tau, \qquad (I.37)$$

где D_i — коэффициент диффузии i-го вещества в твердой фазе;
β_i — коэффициент массоотдачи (см. ниже).

Потоки внутренней и внешней диффузии равны, поэтому

$$-D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} = \beta_i (c_{гр} - c_e). \qquad (I.38)$$

Основываясь на теории подобия, уравнение (I.38) можно привести к виду

$$\frac{\beta_i l}{D_i} \equiv \mathrm{Bi}, \qquad (I.39)$$

где Bi — диффузионный критерий Био;
l — характерный геометрический размер (например, для шарообразной частицы — ее радиус).

При малых значениях Bi суммарная скорость массопередачи определяется скоростью внешней диффузии, а при больших значениях — скоростью внутренней диффузии.

Рассмотрим примеры. 1. При встряхивании калиевого иллита (радиус частиц 500 Å) в растворе хлористого натрия калий переходит в раствор. Коэффициент его диффузии при 60° С $D_{k+} = 10^{-20}$ см²/с [176]. Пусть коэффициент массоотдачи β_{k+} имеет величину порядка 10^{-2} см/с. Отсюда число $\mathrm{Bi} = 10^{14}$, т. е. очень велико. Следовательно, переход калия в раствор лимитируется внутренней диффузией.

2. Вермикулит, поглощенный комплекс которого насыщен радиоактивным стронцием, обрабатывается раствором нерадиоактивного $SrCl_2$. Происходит изотопный обмен. Радиус частиц вермикулита ~0,5 мм. Коэффициент самодиффузии стронция в вермикулите при 22° С $D_{sr} = 4 \cdot 10^{-8}$ см²/с [221]. Пусть β_{sr} имеет величину порядка 10^{-2} см/с. Тогда $\mathrm{Bi} \approx 5 \cdot 10^4$, т. е. также имеет достаточно высокое значение и, следовательно, изотопный обмен стронция в условиях опыта контролируется внутренней его диффузией.

Эти два примера показывают, что массопередача в системе минеральное вещество $\rightleftarrows$ водный раствор во многих случаях контролируется, вероятно, диффузией в минеральной фазе, т. е. процессами внутренней диффузии. К этим случаям относятся в первую очередь процессы выщелачивания и объемной сорбции.

Малая величина коэффициентов диффузии в безводном минеральном веществе ($D \sim 10^{-20}$ см²/с или меньше) может привести к мысли, что процессы диффузии в минеральном скелете горных пород не имеют геохимических следствий. Чтобы убедиться в об-

ратном, рассмотрим следующую типичную для бассейнов подземных вод схему массопереноса в системе минеральное (органическое) вещество $\rightleftarrows$ водная фаза пород.

Представим себе толщу осадков с единичным поперечным сечением и высотой H. Пусть осадки слагаются минеральным веществом, суммарная эффективная поверхность зерен которого в единице объема породы равна S. Поровое пространство породы заполнено водой. Если в начальный момент времени концентрация i-го вещества в зернах равна c_s, а в воде c_0, причем $c_s > c_0$, то будет происходить диффузионный перенос i-го вещества из минерального вещества в воду. За время τ через поверхность S пройдет поток i-го вещества q_i', который равен

$$q_i' = -D_i' S \frac{dc_i'}{dn} \tau H, \tag{I. 40}$$

где n — нормаль к поверхности зерна.

В водной фазе i-ое вещество может мигрировать по механизму конвекции, если водная фаза находится в движении. Если же она неподвижна, то i-ое вещество будет мигрировать по механизму молекулярной диффузии в направлении внешней границы системы. Пусть процесс этот одномерный, тогда можно написать, что соответствующий поток i-го вещества через единицу площади породы будет

$$q_i'' = -mD_i'' \frac{dc''}{dz} \tau, \tag{I. 41}$$

где m — коэффициент пористости.

Сопоставляя потоки q_i' и q_i'', найдем

$$\frac{q_i'}{q_i''} = \frac{D_i'}{D_i''} \frac{SH}{m} \left(\frac{dc_i'}{dn} : \frac{dc_i''}{dz} \right). \tag{I. 42}$$

Из уравнения (I.42) следует, что диффузионный поток i-го вещества за пределы системы с внутренним источником этого вещества находится в зависимости от: 1) диффузии вещества в твердой фазе — его источнике; 2) диффузии вещества в водной фазе системы к внешней границе последней; 3) физических свойств системы — удельной поверхности твердой фазы, линейной протяженности системы в направлении внешних стоков, эффективной пористости; 4) разности концентрации вещества в твердой и жидкой фазах.

В бассейнах подземных вод n измеряется десятыми и даже тысячными долями сантиметра, а z — тысячами и десятками тысяч сантиметров. Поэтому $\frac{\Delta c'_i}{\Delta n} \gg \frac{\Delta c_i''}{\Delta z}$ и отношение этих двух величин должно быть значительно больше единицы. Предположим, что оно равно единице, тогда

$$\frac{q'_i}{q_i''} = \frac{D_i'}{D_i''} \frac{SH}{m}, \tag{I. 43}$$

Из этого соотношения следует, что в изобарно-изотермических условиях величина отношения q_i'/q_i'' находится в зависимости от эффективной межфазовой поверхности, которая равна $\frac{SH}{m}$ и от соотношения коэффициентов диффузии i-го вещества в твердой и жидкой фазах (D_i'/D_i'').

Реально возможны три случая соотношения потоков.

I. $q_i' > q_i''$ Вещество выделяется твердой фазой быстрее, чем оно выносится за пределы системы. Следовательно, оно накапливается в водной фазе системы.

II. $q_i' < q_i''$ Вещество выделяется твердой фазой медленнее, чем оно выносится за пределы системы. Следовательно, водная фаза системы будет обеднена этим веществом.

III. $q_i' \approx q_i''$ Скорости выделения вещества твердой фазой и выноса его за пределы системы близки. Концентрация вещества в водной фазе остается более или менее постоянной.

Для последнего случая из соотношения (I.43) получаем

$$D'_i = D''_i \frac{m}{SH}. \qquad (I.44)$$

Для конкретности примем числовые значения S и m, основываясь на данных изучения природных каолина и асканге́ля, приведенных в табл. I.5.

Таблица I.5

Физические параметры каолина и асканге́ля [58]

Минералы	Удельная поверхность S_0, м²/г	Объемная масса ρ, г/см³	Диаметр пор, Å	Коэффициент пористости, m
Na-каолин	40	1,57	400	0,68
Na-асканге́ль	650	1,75	55	1,15

Эффективная поверхность твердой фазы в 1 см³ породы равна

каолин $S_к = S_0\rho = 6{,}3 \cdot 10^5$ см²,

асканге́ль $S_А = S_0\rho = 1{,}14 \cdot 10^8$ см².

Коэффициент диффузии D_i'' в водной фазе горных пород имеет величину порядка 10^{-6} см²/сек. Подставляя все эти числовые значения в соотношение (1,44), получим

каолин $D'_i = \frac{10^{-12}}{H}$,

асканге́ль $D'_i = \frac{10^{-14}}{H}$.

Произвольно примем $H = 100$ м $= 10^4$ см. Тогда имеем

каолин $D'_i = 10^{-16}$ см² с,

асканге́ль $D'_i = 10^{-18}$ см² с.

Эти числа соизмеримы или даже меньше коэффициентов диффузии во многих дисперсных породах, что видно из табл. I.6.

Таблица I.6

Коэффициенты самодиффузии и диффузии в минералах

Диффундирующий ион	Минеральное вещество	$t°$ C	D, см²/с	Источник
Na*	Анальцим	25,3	$1{,}4\cdot10^{-13}$	[67]
	Шабазит	25	$6{,}17\cdot10^{-12}$	
	Морденит	24	$2{,}54\cdot10^{-13}$	
K*	Анальцим	25	$1{,}96\cdot10^{-17}$	
	Шабазит	25	$6{,}92\cdot10^{-12}$	
	Морденит	20	$1{,}22\cdot10^{-13}$	
Rb*	Анальцим	25,4	$8{,}27\cdot10^{-22}$	
	Шабазит	25	$19{,}5\cdot10^{-12}$	
	Морденит	22	$1{,}31\cdot10^{-13}$	
Cs*	Анальцим	114	$4{,}68\cdot10^{-20}$	
	Шабазит	25	$0{,}49\cdot10^{-12}$	
	Морденит	28,7	$0{,}05\cdot10^{-13}$	
K	Иллит	60	$1{,}1—7{,}7\cdot10^{-20}$	[176]
Sr	Флогопит	122	$3—51\cdot10^{-10}$	[247]
	Биотит	122	$1{,}2—5{,}1\cdot10^{-9}$	
Sr*	Вермикулит	22	$4\cdot10^{-8}$	[221]
Ba*	Вермикулит	22	$17\cdot10^{-8}$	
Ca*	Кальцит		$8\cdot10^{-20}$	[219]
	Доломит		10^{-20}	

* Коэффициенты самодиффузии ионов.

Следовательно, в дисперсных породах процессы выщелачивания и объемной сорбции (десорбции), предполагающие миграцию элементов в кристаллической фазе, не могут не играть существенной роли в геохимической истории элементов подземной гидросферы.

Удельную поверхность кристаллических и аморфных природных образований характеризуют следующие числа [191]:

Удельная поверхность, м²/г

А. Кристаллические образования

Песок грубозернистый	~0,01
Песок тонкозернистый	~0,1
Алеврит	<1
Каолин	20—50
Иллит	100—200
Вермикулит	100—200
Монтмориллонит	700—800

Б. Аморфные образования

Кремнекислота	100—600
Кремнеалюминиевые гели	200—500
Окислы алюминия и железа	100—300

Из этих данных следует, что наибольшее геохимическое значение процессы диффузии в твердой фазе должны иметь в глинистых породах, в породах, обогащенных слюдами и цеолитами, а также в аморфных образованиях. Понятно, что степень обогащения водной фазы таких пород химическими элементами твердой фазы (и наоборот) будет тем больше, чем больше мощность пород и чем продолжительнее время, прошедшее с начала процессов массопередачи. Скорость последних в кристаллических образованиях зависит от кристаллохимической структуры последних, а также от радиуса и валентности ионов [3, 146].

Вернемся к анализу геохимического смысла члена K_i в уравнении (I.3).

Поскольку это уравнение отражает баланс числа частиц в элементарном объеме dv формации, выделенном вышеуказанным способом, то поступление (исчезновение) i-го вещества в этот объем из-за его пределов учитывается внешними граничными условиями и не отражается непосредственно на уравнении конвективной диффузии. Иначе говоря, в этом случае член K_i представляет собой внутренний источник или сток i-го вещества в самом элементарном объеме. Он характеризует изменение концентрации i-го вещества в жидкой фазе элементарного объема вследствие процессов массообмена этого вещества между твердой и жидкой фазами, с одной стороны, и вследствие химических и физико-химических реакций в самой жидкой фазе (например, при смешении растворов нескольких электролитов или при изменении термодинамических параметров), сопровождающихся возникновением или выпадением i-го вещества в осадок, с другой стороны. В случаях, когда элементарный объем выделяется в пределах только жидкой фазы, междуфазовый обмен i-го вещества должен учитываться соответствующим заданием граничных условий для системы твердая фаза — жидкая фаза

Процессы массообмена i-го вещества между твердой и жидкой фазами сопровождаются изменением концентрации i-го вещества в жидкой фазе и наблюдаются при физической и химической его сорбции и десорбции (поверхностной и объемной), а также в процессах ионного обмена, растворения и выщелачивания, кристаллизации и рекристаллизации твердой фазы, деструкции органического вещества и при образовании аморфных осадков.

В водонасыщенных горных породах процессы поверхностной сорбции и десорбции, в отличие от почвенного слоя и зоны аэрации, имеют пренебрежимо малое геохимическое значение, так как все свободные валентности атомов кристаллического и органического вещества этих пород подвергаются насыщению при первом же соприкосновении жидкой и твердой фаз. Объемная сорбция и десорбция горными породами может быть весьма длительной, так как ее скорость определяется скоростью диффузии сорбируемого вещества в твердой фазе пород. Этот вид сорбции можно разделить на три типа [134]. Первый тип характеризуется диффузией и адсорбцией вдоль узких капилляров; в пределе он переходит во второй — диф-

фузию и адсорбцию вдоль границы кристаллических зерен. Третий тип представляет внедрение сорбируемых атомов между атомами кристалла с образованием истинного раствора. Коэффициенты диффузии в этих трех случаях могут различаться на несколько порядков [123].

Процессы ионного обмена характеризуются обратимым эквивалентным обменом ионов между жидкой и твердой фазами, причем твердая фаза в водной фазе нерастворима. Такой процесс можно описать уравнением

$$A^+M^- + B^+ \rightleftarrows B^+M^- + A^+,$$

где A^+ и B^+ — обмениваемые катионы твердой и жидкой фаз соответственно, а M^- — нерастворимый анион вещества твердой фазы.

Растворение характеризуется переходом твердой фазы в жидкую с нарушением структуры твердой фазы. Оно особенно характерно для сплошных твердых тел, например массивов каменной соли. Избирательное растворение того или другого компонента пористых твердых тел, происходящее без нарушения структуры последних, называется выщелачиванием. Процессы кристаллизации, т. е. выделения твердой фазы в виде кристаллов из растворов, представляют собой процессы, обратные растворению.

Кинетику всех этих процессов учитывают, вводя внутренние граничные условия, т. е. условия массообмена между твердой и жидкой фазами в пределах элементарного объема dv. В общем случае массообмен включает в себя несколько стадий. Первой из них является стадия переноса i-го вещества из ядра фильтрационного потока к поверхности, на которой происходит реакция. Такой поверхностью может быть как внешняя поверхность частиц, слагающих твердую фазу, так и поверхность поровых каналов, пронизывающих частицы (если частицы пористые). Например, кристаллы хлористого натрия не пористы: химически активной является внешняя их поверхность. Залежи эпигенетически уплотненной каменной соли также не обладают, как правило, пористостью и растворяются по контакту залежей с жидкой фазой. Глинистые минералы (особенно монтмориллонит) обладают внутрикристаллическими поровыми каналами. Поэтому для глинистых пород характерно наличие не только межзерновых, но и внутризерновых поровых каналов.

На второй стадии процессов происходит собственно реакция, которая сводится к адсорбции i-го вещества на реакционной поверхности, его химическому превращению в j-ое вещество и десорбции последнего в раствор. Третья стадия заключается в отводе j-го вещества от места реакции в ядро фильтрационного потока.

Перенос вещества на первой и третьей стадиях происходит по механизму молекулярной диффузии с кинетикой, свойственной концентрационной диффузии. Скорость процессов на второй стадии определяется скоростью адсорбции и десорбции, с одной стороны,

и скоростью химических и физических превращений, с другой стороны. Суммарная скорость процессов массообмена между твердой и жидкой фазами определяется скоростью отдельных его стадий. Для процессов, идущих в несколько последовательных стадий, суммарная скорость будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, которую в этом случае называют лимитирующей или определяющей [6, 79].

Скорость процессов поверхностной сорбции и десорбции обычно велика сравнительно со скоростью диффузионного массопереноса и химических реакций. Поэтому эти процессы редко являются лимитирующими. Диффузия и химические реакции представляют собой процессы, активируемые температурой. При изменении последней на 10° С скорость диффузии в газах и растворах изменяется приблизительно в 1,2 раза, а скорость химических реакций (в той области температур, где реакции идут с заметной скоростью) в 2—4 раза. Поэтому один и тот же процесс может определяться при низких температурах скоростью химических реакций, т. е. идет по химической кинетике, а при высоких — скоростью диффузионного массопереноса (идет по диффузионной кинетике). Аналогичное воздействие оказывают различные катализаторы, обычно присутствующие в природных системах.

При температурах, свойственных бассейнам подземных вод, массообмен в системе твердая фаза — жидкая фаза может происходить как по диффузионной, так и по химической кинетике, а в некоторых случаях и по смешанной, диффузионно-химической кинетике. Например, растворение гипса, известняка и хлоридных пород происходит по диффузионной кинетике, а ангидрита и доломита — по химической кинетике [55, 136]. Ионный обмен в системе глина — водный раствор электролитов лимитируется диффузией [170, 176]. При температурах более 80° С гидратация оливина и энстатита лимитируется диффузией воды к месту реакции, а периклаза — смешанной кинетикой [137]. Гидролиз полевых шпатов при температуре от 25 до 200° С лимитируется диффузией воды [199].

Если лимитирующей стадией является диффузия, то необходимо различать процессы, идущие по внешнедиффузионной и внутридиффузионной кинетике (см. выше). В первом случае реакционной поверхностью является внешняя поверхность частиц твердой фазы, омываемых движущейся водой, во втором случае — поверхность поровых каналов, структурные особенности (например, наличие бутылочных пор) или размеры которых делают их гидравлически непроницаемыми при градиентах давления, наблюдаемых в бассейнах подземных вод. В горных породах те и другие процессы протекают совместно, но относительная их роль в массообмене может быть различной. В водоносных горизонтах и отдельных трещинах, скорость движения воды в которых достаточно высока, основное значение имеют процессы, идущие по внешнедиффузионной кинетике (при условии, что твердая фаза водоносных горизонтов растворима). В породах, в которых преобладают поры ультра- и микрока-

пиллярного размера и проницаемость которых не превышает поэтому тысячных или даже десятитысячных долей миллидарси, основную роль играют процессы массообмена, идущие по внутридиффузионной кинетике. К таким породам могут относиться не только глины, но и алевролиты, известняки, доломиты, песчаники и ангидриты, если их проницаемость не превышает 10^{-5}—10^{-4} мд, так как в этом случае в них преобладают поровые каналы с диаметром до $3 \cdot 10^{-6}$ см [127]. Формально по внутридиффузионной кинетике должны протекать также процессы массообмена в водонасыщенных порах любого размера, если скорость движения воды в них пренебрежимо мала по сравнению со скоростью молекулярного массопереноса. В этом случае конвективное перемешивание не обеспечивает выравнивание солености и состава движущейся воды.

Однако скорость таких процессов массообмена значительно выше, чем в ультра- и микрокапиллярных порах, не говоря уже о процессах массопроводности в кристаллических решетках [30]. По этой причине будем различать процессы массопереноса, идущие: а) по внешнедиффузионной кинетике, т. е. при развитом пограничном диффузионном слое; б) по диффузионной кинетике, т. е. в порах капиллярного и суперкапиллярного размера в отсутствие пограничного диффузионного слоя; в) по внутридиффузионной кинетике, т. е. в порах ультра- и микрокапиллярного размера и в кристаллических решетках.

Для процессов сорбции, ионного обмена и растворения, идущих по внешнедиффузионной кинетике, интенсивность локального источника (стока) K_i можно оценить посредством полуэмпирического уравнения теории пограничного слоя

$$K_i = \beta_i (c_s - c_0), \tag{I. 45}$$

где K_i — удельный поток i-го вещества через элемент поверхности слоя раствора, непосредственно прилегающего к твердой фазе;

β_i — коэффициент массоотдачи, имеющий размерность скорости;

c_s и c_0 — концентрация i-го вещества в приповерхностном слое раствора и в ядре фильтрационного потока соответственно.

Коэффициент массоотдачи β_i показывает, какое количество i-го вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро потока (или в обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе (за которую принимается разность концентрации i-го вещества в ядре потока и на границе фазы), равной единице.

Коэффициент β_i в общем случае является функцией двух фундаментальных констант химической кинетики: константы равновесия и константы скорости реакции. Структура и числовые значения коэффициента β_i определяются характером процесса (сорбция —

десорбция, ионный обмен, растворение, кристаллизация) и условиями массообмена (коэффициентами диффузии, скоростью фильтрации, типом изотермы сорбции и пр.). Теоретически предсказать значения β_i нельзя, а экспериментальное его определение достаточно сложно. Поэтому для системы горная порода — раствор экспериментальные значения β_i единичны и относятся главным образом к хорошо растворимым горным породам (каменная соль, гипс и пр.). По экспериментальным данным, относящимся к системам свободная вода — растворимое минеральное вещество, коэффициент массоотдачи β_i пропорционален коэффициенту диффузии i-го вещества в жидкой фазе D_i и обратно пропорционален толщине диффузионного пограничного слоя δ [79]

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta}. \qquad (I.46)$$

Экспериментальные определения δ в этих системах показали, что δ варьирует в пределах от 10^{-2} до 10^{-4} см и зависит от скорости движения жидкости

$$\delta \approx \frac{1}{v^n}, \qquad (I.47)$$

где показатель степени n имеет значения от $\frac{1}{2}$ до 1. При ламинарном обтекании плоской пластинки

$$\beta_i \sim D_i^{2/3}. \qquad (I.48)$$

При региональном изучении подземных вод коэффициент β_i, по-видимому, не подвергался оценке ни для каких процессов.

Подземные воды представляют собой растворы электролитов, состав их всегда многокомпонентный. В зависимости от термодинамических условий, литологического и химического состава водовмещающих пород различные компоненты подземных вод обладают разной химической и физико-химической активностью, а следовательно, и разной подвижностью в подземной гидросфере. В этом отношении особое место занимают ионы хлора. В негалогенных породах, т. е. в резко преобладающих в бассейнах подземных вод осадочных породах *, хлор содержится в ничтожных количествах (менее 0,1 мг в 1 г породы), поэтому его выщелачивание не может заметно повлиять на содержание хлоридных ионов в подземных водах с повышенной соленостью. Обратный процесс, осаждение хлоридных солей, также не свойствен подземной гидросфере из-за высокой растворимости таких солей. Если учесть, что хлоридные ионы горными породами практически не сорбируются, то становится очевидным, что эти ионы в подземных водах химически инертны, а их подвижность в горных породах определяется диффузионной и гид-

* По оценке А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского [107], объем эвапоритов составляет 2% от объема всех осадочных пород платформ и 0,3% от объема всех осадочных пород геосинклинальных областей.

равлической проницаемостью последних. Это позволяет широко использовать хлоридные ионы в качестве своеобразного трейсера региональных процессов массопереноса в подземной гидросфере. Понятно, что в уравнении (I.3) член K_i при изучении миграции хлоридных солей следует опустить. Это правило остается справедливым и в том случае, если миграция хлоридных солей сопровождается полным или частичным обменом катионов. При этом может измениться только абсолютная величина коэффициентов молекулярной диффузии. Например, при прочих равных условиях полное эквивалентное замещение ионов натрия на ионы кальция приведет к уменьшению коэффициента диффузии на 20—30%.

Все другие компоненты химического состава подземных вод либо входят в состав горных пород, в водной фазе которых протекают процессы массопереноса, либо же отличаются заметной химической активностью. При изучении их миграции необходимо, как правило, учитывать член K_i в уравнении (I.3), придавая ему смысл внутреннего граничного условия.

Начальные условия

Под начальными условиями применительно к гидрогеохимическим полям следует понимать распределение концентрации i-го вещества в момент времени, с которого начинается изучение этого поля. Распределение i-го вещества в неограниченных одномерных системах задается в виде функции $c_i(z, 0) = f(z)$, а в трехмерных системах в виде функции

$$c_i(x, y, z, 0) = f(x, y, z).$$

На вопрос, какой момент времени следует принимать за начальный при изучении гидрогеохимических полей реальных бассейнов подземных вод, общего ответа дать нельзя. В каждом конкретном случае этот момент будет разным. Например, в системе морская вода $\rightleftarrows$ поровые воды донных морских осадков за начальный момент следует принимать момент перехода морской воды в поровую при ее захоронении. При изучении геохимической истории седиментационных подземных вод морского генезиса за начальный момент следует принимать время перехода донных морских осадков в континентальную стадию развития, когда начинается формирование зоны активного водообмена подземных вод. Если этому переходу предшествует резкое изменение солености морских вод, например их опреснение, то начальный момент необходимо отнести к началу устойчивого опреснения морских вод. Для подсолевых вод соленосных бассейнов начальным моментом явится время, в которое началось формирование галогенных формаций, а для надсолевых вод — время завершения процессов галогенеза. Из этих примеров ясно, что во всех случаях за начальный момент времени принимается момент резкого изменения внутренних или внешних граничных условий системы: поверхностные воды $\rightleftarrows$ подземные воды $\rightleftarrows$ горные породы.

Теоретический анализ процессов тепло- и массопереноса показывает, что ход этих процессов во времени можно разделить на три стадии [62]:

а) начальную стадию неупорядоченного режима, когда большое влияние на ход процессов имеет начальное распределение температуры или концентрации;

б) стадию регулярного режима, когда начальные условия играют уже второстепенную роль, а ход процессов определяется в основном условиями тепло- и массообмена на границах системы с ее окружением, физическими свойствами и размерами системы и т. д.;

в) стадию стационарного режима, когда температура или концентрация во всех точках системы во времени не меняется.

На основе теории релаксации можно показать, что первая стадия относительно кратковременна. Если учесть, что изменение граничных условий реальных гидрогеохимических систем совершается не мгновенно, а за очень длительное время, то в большинстве случаев можно исходить из самого простого закона распределения концентрации i-го компонента во всей системе. Ниже мы будем, как правило, принимать, что в начальный момент времени $c_i(z) = \text{const}$.

Граничные условия

В теории тепло- и массопереноса различают четыре рода граничных условий [82]. Ниже при решении уравнения массопереноса нами будут использоваться граничные условия первого и третьего рода.

Граничные условия первого рода состоят в задании закона распределения концентрации i-го вещества на границах системы в любой момент времени τ

$$c_i(\tau) = f(\tau),$$

где $c_i(\tau)$ — концентрация i-го вещества на границах системы.

Обычно будем принимать закон $c_i(\tau) = \text{const}$, т. е концентрация i-го вещества на границах системы от времени не зависит.

Граничные условия третьего рода состоят в задании закона конвективного массообмена между поверхностью твердой фазы и жидкой фазы при постоянной величине потока массы i-го вещества. Математически закон выражается уравнением (I.45).

В общем случае коэффициент массоотдачи β_i зависит от скорости движения жидкости, концентрации в ней i-го вещества и изменяется в направлении движения жидкости. Ниже этот коэффициент будет приниматься постоянным, не зависящим от концентрации и одинаковым для всей поверхности твердой фазы.

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ МАССОПЕРЕНОСА

Уравнение конвективной диффузии (I.3) устанавливает, что в общем случае химический состав подземных вод формируется под влиянием конвективного и диффузионного переноса вещества,

а также химических процессов. Уравнение это обладает большой общностью и относится к типу нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Применительно к процессам массопереноса в вертикальном разрезе седиментационных бассейнов его можно упростить до уравнения молекулярной диффузии в водной фазе водонасыщенных формаций с внутренним источником диффундирующего вещества

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + K_i. \qquad (I.49)$$

Если химические реакции внутри водной фазы не происходят и водная фаза не обменивается веществом с твердой фазой, то уравнение (I.49) принимает вид второго закона диффузии Фика

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}. \qquad (I.50)$$

Начальные и граничные условия для решения уравнений (I.49) и (I.50) сформулируем, исходя из следующего.

Представление о массопереносе само по себе предполагает наличие источников переносимых солей. В бассейнах подземных вод последними могут быть: 1) формации хорошо растворимых минеральных солей, главным образом хлоридных, имеющих, как правило, большую мощность и очень большие размеры; 2) вкрапленные нахождения хорошо растворимых минеральных солей в формациях менее растворимых солей и в слабо растворимых породах; 3) слабо растворимые породы, например карбонатные или алюмосиликатные; 4) погребенные седиментационные воды с повышенной соленостью, например морские воды или рапа солеродных водоемов; 5) породы, содержащие компоненты, легко разлагающиеся при изменении термодинамических условий, например органические вещества.

Локализация этих источников солей в чехлах, а иногда и в фундаментах бассейнов крайне разнообразна. Это исключает рассмотрение моделей массопереноса для всех реально наблюдаемых случаев локализации названных источников солей. Поэтому ограничимся рассмотрением моделей, наиболее типичных для соленосных бассейнов, с одной стороны, и для несоленосных бассейнов, содержащих седиментационные воды морского генезиса, с другой стороны * [117, 119, 123, 178].

Гидрогеохимические поля соленосных и несоленосных бассейнов достаточно разнообразны, но они могут быть систематизированы с выделением семи основных типов. Пять из них рассматриваются ниже. При этом предполагается, что водная фаза бассейнов находится в состоянии покоя. Предположение это вполне допустимо, так как внутрипластовое движение подземных вод не оказывает влия-

* Ниже для краткости будем называть последние несоленосными бассейнами, не оговаривая каждый раз наличие в них седиментационных вод морского генезиса.

ния на характер распределения диффундирующих солей в вертикальном разрезе бассейнов, хотя и сказывается на мощности диффузионной зоны (см. ниже).

1 тип. На толще A залегает водонасыщенная пористая толща $Б$ мощностью H, подстилающая зону активного водообмена B (рис. I, 4, I, a). Концентрация вещества i в водах толщи A до начала процесса диффузии равна c_s, а в водах толщ $Б$ и B—c_0, причем $c_s > c_0$. Под влиянием разности концентраций вещество i диффундирует из толщи A в толщу $Б$. Если в водах толщ A и B концентрации c_s и c_0 во времени не меняются, то решением уравнения (I.50) является функция

$$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}=\frac{z}{H}-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2(-1)^{n+1}}{n\pi}\sin\left(\frac{H-z}{H}n\pi\right)\exp\left[-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 D\tau\right], \quad (I.51)$$

которая описывает распределение в толще $Б$ (по оси z) концентрации вещества i, диффундирующего в нее из толщи A, и не сорбируемого веществом толщи $Б$.

Функция (1.51) является математической моделью диффузионного растворения и переноса вещества галогенных формаций, а также диффузионной миграции солей из слоя соленых вод в слой пресных вод при условии, что содержание диффундирующих солей в слое соленых вод во времени не меняется. Графики функции (1.51) при всех значениях $\tau > 0$, кроме $\tau = 0$, вогнутые *. При $\tau = \infty$ график функции представляет собой прямую линию (рис. I.4, I, $б$), что указывает на установление стационарной диффузии.

Если фронт диффундирующего снизу вверх i-го вещества не достиг кровли толщи $Б$, то его распределение в последней можно описать более простой функцией, чем указанная выше:

$$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}=\operatorname{erfc}\frac{z}{2\sqrt{D\tau}}. \quad (I.52)$$

Графики этой функции при всех значениях $0 < \tau < \infty$ также вогнутые.

2 тип. Геометрия модели, граничные и начальные условия аналогичны первому типу, за исключением того, что вещество i, поступающее в толщу $Б$, сорбируется по мере его переноса по оси z. В этом случае необходимо искать решение уравнения (1.49), в котором внутренний сток $K=-\frac{dN}{d\tau}$, где N — концентрация вещества i, сорбированного твердой фазой. Соотношение N и концентрации i-го вещества в движущейся жидкой фазе зависят от многих факторов

* Напомним, что кривая называется вогнутой (выпуклой), если любая дуга кривой лежит под (над) стягивающей ее хордой. Вогнутость (выпуклость) кривой на данном ее отрезке определяется по знаку второй производной; если в каждой точке отрезка вторая производная положительна (отрицательна), то график функции на этом отрезке — вогнутый (выпуклый).

(порядка реакции, концентрации i-го вещества в жидкой фазе, температуры и пр.), и может поэтому варьировать в довольно широких пределах. Рассмотрим два простейших случая [178].

а. Концентрация i-го вещества в жидкой фазе низкая, сорбция его происходит мгновенно и подчиняется линейной изотерме, так что

$$N = kc,$$

где k — коэффициент распределения.

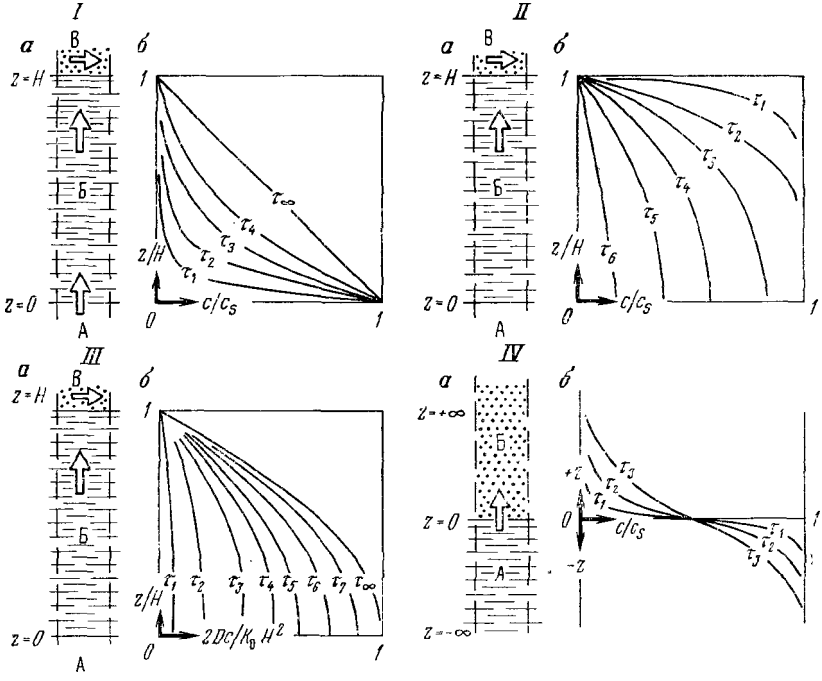


Рис. I.4. Геологические модели молекулярного массопереноса и распределение безразмерной концентрации i-го компонента в вертикальном разрезе гидрогеохимических полей при различных краевых условиях.

Стрелки вертикальные — направление молекулярного массопереноса, горизонтальные — направление фильтрации

Массоперенос в толще *Б* описывается уравнениями (I.51) и (I.52), в которых вместо коэффициентов диффузии D входит приведенный коэффициент диффузии D_c, равный

$$D_c = \frac{D}{1+k}.$$

Очевидно, что распределение i-го вещества по оси z не отличается от его распределения, соответствующего первому типу, а графики функции $c(z, \tau)$ при всех значениях $\tau > 0$ вогнутые.

б. В толще *Б* диффундирующее i-ое вещество связывается необратимой реакцией первого порядка, причем $\frac{dN}{d\tau}=kc'$, где k — константа; c — концентрация i-го вещества в жидкой фазе.

Массоперенос в толще *Б* описывается уравнениями (I.51) и (I,52), концентрация c в которых связана с концентрацией c' зависимостью

$$c = c'e^{-k\tau}.$$

Распределение i-го вещества по оси z соответствует первому типу, а графики функции $c=c(z,\tau)$ при всех значениях $\tau>0$ вогнутые.

В обоих случаях (а и б) кривые $c=c(z,\tau)$ на рис. I.4, I, *б* располагаются ниже соответствующих кривых для диффузии, неосложненной сорбцией.

3 тип. На диффузионно-непроницаемой толще *А* залегает водонасыщенная толща *Б*, имеющая мощность H и заключающая соленые воды или рассолы. На ней залегает водонасыщенная толща *В*, представляющая зону активного водообмена (рис. I.4, II, *а*). До начала процесса диффузии концентрация вещества i в толще *Б* равна c_s, а в толще *В*—c_0. Под влиянием разности концентраций вещество диффундирует из толщи *Б* в толщу *В*. Если это вещество через подошву толщи *Б* в систему не поступает и из нее не выходит, а в толще *В* фильтрационно рассеивается по мере поступления, то решением уравнения (I.50) является функция

$$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}=\frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n+1}}{2n-1}e^{-\left(\frac{2n-1}{2H}\pi\right)^2 D\tau}\cos\frac{2n-1}{2H}\pi z, \qquad (I.53)$$

которая описывает распределение в толще *Б* непрерывно уменьшающейся концентрации вещества i (по оси z). Функция (I.53) является математической моделью процессов обессоливания седиментационных вод толщи *Б* в результате диффузионного массопереноса в зону активного водообмена *В*, а также процессов диффузионной миграции солей из слоя соленых вод любого происхождения в слой пресных вод при условии, что в ходе этого процесса концентрация солей в соленых водах не возобновляется. Графики функции (I.53) при всех значениях $0<\tau<\infty$ выпуклые (рис. I.4, II, б), а при $\tau=0$ и $\tau=\infty$ представляют собой прямые линии.

4 тип. В пределах водонасыщенной толщи *Б* мощностью H при всех значениях времени $\tau>0$ происходит выделение вещества из твердой фазы в жидкую. Количество вещества, выделяемого в единицу времени на единицу объема, постоянно и равно k_0 (рис. I.4, III, а). Через подошву толщи *Б* вещество не мигрирует, а через ее кровлю диффундирует в зону активного водообмена *В*, где мгновенно рассеивается. Концентрация его в водах зоны *В* равна нулю при всех значениях τ. Процесс диффузии описывается функцией

$$c_i = \frac{k_0 H_0}{2D_i}\left\{1 - \frac{z^2}{H^2} - \frac{32}{\pi^3}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)^3}\cos\left(\frac{2n+1}{2H}\cdot\pi z\right)\times\right.$$

$$\left.\times\exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4H^2}D\tau\right]\right\}. \qquad (I.54)$$

Эта функция характеризует распределение концентрации вещества по оси z в толще *Б*. Функция (I.54) является в частности, математической моделью процессов диффузионного растворения и выщелачивания, а также ионно-обменных процессов, происходящих в толще *Б* и сопровождающихся диффузионно-молекулярным выносом вещества за ее пределы. Графики этой функции при всех значениях $\tau > 0$ выпуклые (рис. I. 4, III, *б*).

5 тип. На водонасыщенной толще *А*, неограниченной в направлении z, залегает водонасыщенная толща *Б*, неограниченная в направлении $+z$ (рис. I.4, IV, *а*). До начала процесса диффузии водная фаза толщи *А* имеет концентрацию вещества i, равную c_s, а толщи *Б* c_0, причем $c_s > c_0$. В ходе диффузионного массопереноса из толщи *А* в толщу *Б* концентрация вещества i в толще *А* уменьшается, а в толще *Б* возрастает. Этот процесс описывается функцией

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2}\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D\tau}}\right), \qquad (I.55)$$

которая характеризует распределение концентрации вещества i по оси z в толщах *А* и *Б*. Функция (I.55) является, в частности, математической моделью процессов обессоливания седиментационных вод толщи *А* вследствие диффузионного массопереноса в неподвижной воде толщи *Б* в случаях, когда процессы массопереноса еще не распространились до подошвы толщи *А* и до кровли толщи *Б* соответственно. Графики функции при всех значениях $0 < \tau < \infty$ выпукловогнутые (рис. I.4, IV, *б*).

Выпукло-вогнутые кривые с изменяющимся во времени положением точки перегиба образуются при диффузии из мгновенного источника i-го вещества (в качестве такого источника можно рассматривать маломощный пласт соли, полностью растворившийся до начала наблюдения) и из ограниченного по мощности источника, содержание i-го вещества в котором непрерывно уменьшается вследствие диффузии (таким источником может быть водоносный пласт, содержащий сингенетические или эпигенетические воды с повышенной соленостью, запасы которых в ходе времени не возобновляются). Эти кривые в отдельные типы не выделяются, так как соответствующие краевые условия в реальных бассейнах встречаются редко и имеют локальное значение.

Математическое исследование функций (I.51—I.55) позволяет еще раз убедиться, что при неустановившихся процессах диффузионного массопереноса: 1) графики функций (I.51) и (I.52) вогну-

тые; 2) графики функций (I.53) и (I.54) выпуклые; 3) графики функции (I.55) при значениях z от $-\infty$ до нуля выпуклые, а при значениях z от нуля до $+\infty$ вогнутые, графики имеют точку перегиба при $z=0$.

Функции (I.51), (I.53) и (I.54) получены в предположении, что граница вод зоны активного водообмена и нижележащих покоящихся или слабо подвижных вод выражена в гидродинамическом отношении отчетливо. В реальных бассейнах скорость латерального движения вод уменьшается с глубиной постепенно. Это означает, что переход пресных вод в соленые всегда будет не резким, а постепенным. Иначе говоря, в нижней части зоны активного водообмена всегда будет наблюдаться слой с постепенно меняющейся концентрацией — переходный слой. В пределах этого слоя график функции $c(z, \tau)$ вогнутый.

Учитывая краевые условия появления вогнутых и выпуклых графиков, отметим следующую закономерность: если концентрация i-го вещества в гидрогеохимическом поле формируется за счет его поступления из-за пределов поля, то его распределение в последнем характеризуется вогнутым графиком; если концентрация i-го вещества в гидрогеохимическом поле формируется под влиянием его миграции за пределы поля, то его распределение в последнем характеризуется выпуклым графиком. Эта закономерность сохраняет свою силу и для краевых условий, значительно отличающихся от сформулированных выше и имеет поэтому общие черты. Ее можно отразить в виде следующего обобщенного графика (рис. I.5).

Следовательно, различие функций (I.51—I.55) по признаку выпуклости — вогнутости их графиков имеет геохимический смысл, так как отражает различную направленность процессов диффузионного массопереноса в зависимости от геолого-гидрогеологического строения и истории бассейнов. Это различие можно использовать для выявления природы гидрогеохимических полей реальных бассейнов. При этом необходимо иметь в виду, что гидрогеохимические поля ниже зоны активного водообмена могут быть как простыми, так и сложными. В последнем случае они состоят из двух взаимно связанных субполей с различной направленностью процессов массопереноса. Простым полям необходимо должны соответствовать кривые без точек перегиба, а сложным — кривые с точками перегиба, которые разделяют выпуклые и вогнутые отрезки кривых. К простым полям относятся I—IV типы; к сложным V тип (см. рис. I.4).

Логически нетрудно установить, что в пределах одного и того же интервала глубин распределение концентраций разных компонентов химического состава подземных вод может характеризоваться как однотипными, так и разнотипными по признаку выпуклости — вогнутости кривыми в зависимости от геохимической истории компонентов. Иначе говоря, гидрогеохимические поля разных компонентов могут иметь разную природу, хотя в пространстве они и совмещены.

Выше было выделено пять типов гидрогеохимических полей бассейнов подземных вод в предположении, что конвективная составляющая массопереноса в вертикальном разрезе бассейнов отсутствует или имеет величину, близкую к молекулярной составляющей. Предположим, что имеет место конвективный перенос и выясним, какое влияние он окажет на распределение вещества в направлении переноса в случаях, когда нельзя пренебрегать диффузионным членом. Если последним можно пренебречь из-за его сравнитель-

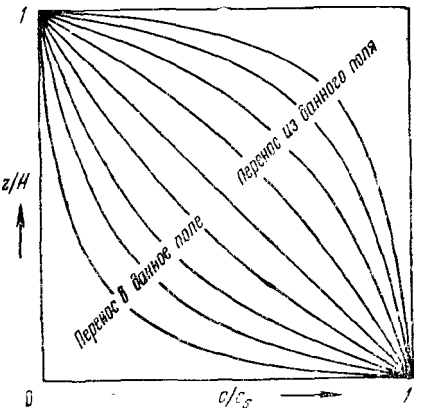


Рис. I.5. Характерные кривые распределения концентрации i-го компонента в вертикальном разрезе его гидрогеохимического поля при неустановившемся молекулярном переносе в пределы и за пределы поля

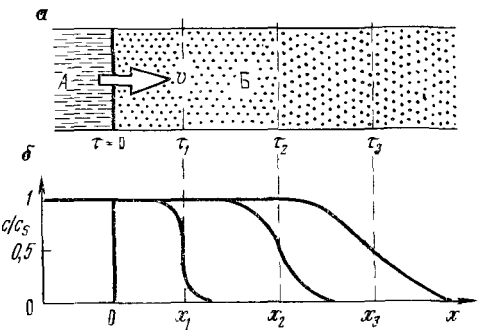


Рис. I.6. Первая модель конвективной диффузии (*а*) и распределение относительной концентрации i-го вещества по оси x в моменты времени τ_0, τ_1, τ_2 . . . (*б*).

Стрелка — направление движения потока

ной малости, то поток, как мы уже знаем, окажется безградиентным (относительно концентрации).

Следовательно, необходимо выяснить распределение концентрации i-го вещества в подземных водах при значениях числа Ре от 10^{-2} до 1, т. е. в случаях, когда необходимо учитывать и конвективный и диффузионный члены уравнения (I.3). С этой целью рассмотрим два типа моделей стационарной конвективной диффузии в пористых средах.

6 тип. Пусть в однородной пористой среде в направлении x движется с постоянной скоростью v соленая (пресная) вода A, которая по мере своего продвижения вперед вытесняет и замещает пресную (соленую) воду $Б$ (рис. I.6). Модель характеризует замещение соленых седиментационных вод водоносных горизонтов инфильтрационными водами в континентальную стадию развития бассейнов подземных вод и замещение пресных вод солеными при вторжении морских вод в водоносные горизонты.

Теоретически и экспериментально показано, что на границе соленой и пресной вод образуется переходный слой, в пределах кото-

рого концентрация i-го компонента меняется по определенному закону от концентрации, свойственной неразбавленной соленой (или чисто пресной) воде, до начальной его концентрации в пресной (неразбавленной соленой) воде. Математически процесс описывается уравнением

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0. \qquad (I.56)$$

Примем следующие граничные и начальные условия процесса:

$$c(0, \tau) = c_s, \qquad \tau \geqslant 0$$
$$c(x, 0) = c_0, \qquad x \geqslant 0$$
$$c(\infty, \tau) = c_0, \qquad \tau \geqslant 0.$$

Для одномерного массопереноса решение уравнения (I.56) при этих условиях имеет вид

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{x - v\tau}{2\sqrt{D_L \tau}}, \qquad (I.57)$$

где c — концентрация i-го компонента на расстоянии x от границы замещающего и замещаемого растворов во время τ, c_s и c_0 — начальная концентрация более и менее минерализованной воды соответственно; v — истинная скорость фильтрации; τ — время с начала процесса; D_L — коэффициент конвективной диффузии в направлении движения воды.

Уравнение (I.57) описывает распределение концентрации i-го компонента в конвективно-диффузионной зоне, формирующейся на границе вод с разной концентрацией этого вещества в процессе их фильтрационного смещения, в предположении, что концентрация c является функцией только x и τ и что никаких поперечных градиентов ее не существует.

Функция (I.57) показывает, что распределение концентрации в направлении фильтрации антисимметрично относительно средних точек $x_1 = v\tau_1$, $x_2 = v\tau_2$, ..., $x_n = v\tau_n$, находящихся в центре конвективно-диффузионной зоны (см. рис. I.6). В этих точках отношение

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 0{,}5.$$

Точки эти перемещаются со средней массовой скоростью v. Кривые распределения концентрации являются выпукло-вогнутыми, причем выпуклая их часть в рассматриваемом случае совпадает с вытесняющей водой, а вогнутая с вытесняемой. При вытеснении соленой воды пресной вогнутая часть кривой соответствует вытесняющей воде, а выпуклая — вытесняемой. При замещении пресной воды соленой концентрация растворенных веществ уменьшается в направлении движения воды, а при замещении соленой воды пресной концентрация в направлении движения возрастает.

Мощность конвективно-диффузионной зоны L, оцениваемая по расстоянию между точками кривой, в которых наблюдаемая концентрация равна соответственно $0{,}9 \cdot c_s$ и $0{,}1 \cdot c_s$, равна

$$L = 5{,}4\sqrt{D_L \tau}. \qquad (I.58)$$

Из выражения (I.58) следует, что в ходе времени мощность конвективно-диффузионной зоны непрерывно возрастает.

Коэффициент конвективной диффузии D_L, характеризующий рассеяние i-го компонента перед фронтом вытесняющей воды вследствие молекулярной диффузии и механической дисперсии, определяется экспериментально проверенным соотношением

$$D_L = D + \lambda v. \qquad (I.59)$$

Из этого соотношения следует, что рассеяние вещества в направлении фильтрации находится в линейной зависимости от скорости движения воды.

Исследования в трубках, заполненных однородными гранулированными материалами (песок, гравий, стеклянные шарики и пр.), показали [252], что в уравнении (I.59) член D необходимо учитывать при режиме фильтрации, для которого характерны значения числа Рейндольса $\mathrm{Re} < 10^{-3}$, если

$$\mathrm{Re} = \frac{v d_{50}}{\nu}, \qquad (I.60)$$

где v — истинная скорость фильтрации;
d_{50} — диаметр средних по размеру зерен;
ν — коэффициент кинематической вязкости.

Поскольку значению числа $\mathrm{Re} = 10^{-3}$ соответствуют скорости движения воды до 30 м/год и даже более, а по данным региональных исследований с использованием природных радиоактивных изотопов (трития, углерода — 14) скорости движения пластовых вод не превышают, по-видимому, 10 м/год [196, 243], то следует предполагать, что в региональных процессах переноса массы величина D_L формируется под влиянием обоих членов правой части уравнения (I.59) и по порядку величины, вероятно, не превышает n (10^{-6}—10^{-4}) см²/с. Прямые определения величины D_L при региональных исследованиях пока не производились. По данным многочисленных экспериментальных лабораторных исследований величина D_L варьирует в зависимости от скорости движения воды в пределах от 10^{-5} до 10 см²/с.

Если величина D_L от D не зависит из-за относительной малости D, то градиенты концентрации в направлении движения воды полностью определяются процессами механической дисперсии переносимых веществ. Если эти вещества в химических реакциях не участвуют, то их соотношения остаются неизменными при всех значениях солености воды.

При $\lambda v \leqslant D_0$ соотношения компонентов состава воды могут закономерно изменяться в направлении ее движения.

Решение (I.57) справедливо при любой ориентировке оси в пространстве (если пренебречь влиянием на процессы массопереноса гравитационного поля), поэтому оно применимо также для описания распределения концентрации в потоках пластовых вод, движущихся через «гидрогеологические окна», и в потоках поровых вод, отжимаемых из геостатически уплотняющихся глинистых формаций.

7 тип. Пусть имеется стационарный ламинарный поток подземных вод в пористой среде A, которая подстилается, начиная с точки $x=0$, полуограниченным в направлении x пластом $Б$ хорошо растворимой соли (рис. I.7). Истинная скорость движения вод постоянна (от x не зависит) и равна v при всех значениях y.

При $x<0$ поток с подстилающим пластом не обменивается веществом. В точке $x=0$ начинаются процессы растворения соли и диффузионной ее миграции в водную фазу среды A. Эти процессы вызывают формирование над поверхностью растворяющейся соли конвективно-диффузионного слоя h. Процесс приближенно описывается уравнением

$$v \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_0 \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}, \qquad (I.61)$$

решение которого при граничных условиях

$$\frac{\partial c_i}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = 0 \quad \text{и} \quad x < 0$$

$$c_i = c_s \quad \text{при} \quad y = 0 \quad \text{и} \quad x \geqslant 0$$

$$c_i = c_0 \quad \text{при} \quad y \to \infty \quad \text{и} \quad -\infty < x < +\infty$$

имеет вид

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_0 x / v}}\right). \qquad (I.62)$$

Функция (I.62) характеризует стационарное распределение концентрации i-го компонента в вертикальном разрезе конвективно-диффузионного слоя, формирующегося над пластом хорошо растворимой соли. Схематически это распределение показано на рис. I.7.

Анализируя функцию (I.62), легко заметить, что: 1) концентрация c_i в любой точке оси x убывает снизу вверх по одному и тому же закону, графически отображаемому вогнутой кривой; 2) мощность диффузионной зоны h увеличивается в направлении движения подземных вод; 3) она зависит от скорости их движения v, будучи тем больше, чем меньше v, и наоборот.

Последний вывод определяет характер взаимодействия массового (фильтрационного) и молекулярного потоков вещества в надсолевых водосодержащих комплексах: диффузионный перенос об-

условливает рассеяние соли по вертикальной оси y, а массовый перенос — мощность диффузионной зоны h и распределение в ней диффундирующего вещества по вогнутой кривой. В неподвижной жидкости ($v=0$) распределение концентрации по оси y при стационарном режиме диффузии характеризуется прямолинейным графиком. Предельная наибольшая мощность h_{max} формируется

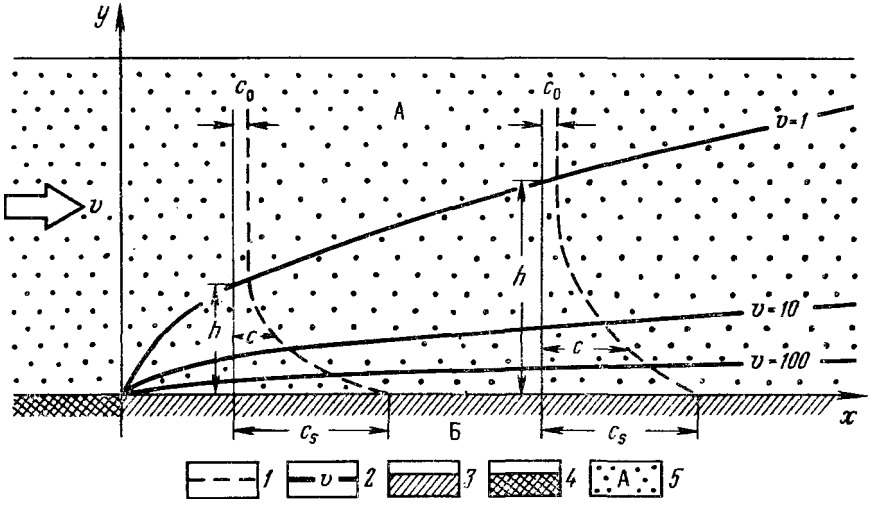


Рис. I.7. Конвективная диффузия в стационарном потоке, омывающем пласт соли:
1 — кривые распределения концентрации в вертикальном разрезе конвективно-диффузионной зоны; *2* — верхняя граница последней при различных скоростях потока; *3* — пласт соли; *4* — нерастворимые породы; *5* — пористая среда. Стрелка — направление движения потока

при массовой скорости движения подземных вод равной нулю. Она может быть оценена посредством выражения

$$h_{max} \approx 4\sqrt{D_0 \tau}, \qquad (I.63)$$

где τ — продолжительность времени с начала формирования диффузионной зоны.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ РЕАЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Рассмотренные выше физические и математические модели гидрогеохимических полей — в отсутствие и при наличии конвективных процессов — являются результатом схематизации природных обстановок реальных бассейнов подземных вод. Необходимо оценить правомерность предположений, находящихся в основе схематизации. Это можно сделать, сопоставив теоретические и эмпирические кривые распределения вещества — трейсера в подземных водах. Если в аналогичных краевых условиях массопере-

носа кривые окажутся подобными, то схематизацию можно признать обоснованной, а соответствующие математические модели — надежной основой для анализа процессов массопереноса в реальных бассейнах подземных вод. Сопоставление выполним на примере соленых вод и рассолов.

Эмпирически давно установлено, что соленые воды и рассолы бассейнов подземных вод имеют в качестве основного компонента своего анионного состава хлоридные ионы. Учитывая относительно невысокую реакционную способность последних, можно полагать, что геохимическая история этих ионов в вертикальном разрезе бассейнов — после появления их в водной фазе — должна в главных своих чертах определяться процессами молекулярного переноса. Изучение структуры гидрогеохимических полей хлоридных ионов приобретает поэтому решающее значение для выявления происхождения и развития солености минерализованных подземных вод. При этом допустимо исходить из следующих положений.

1. Если в вертикальном разрезе гидрогеохимического поля распределение концентрации хлоридных ионов характеризуется вогнутой кривой, а точка перегиба отсутствует, то это означает, что источник хлоридных ионов располагается вне данного поля. Их содержание в поле в ходе времени возрастает, вследствие чего соленость вод в общем увеличивается, а соответствующее гидрогеохимическое поле можно назвать гидрогеохимическим полем засоления.

2. Если распределение концентрации хлоридных ионов характеризуется выпуклой кривой, а точка перегиба отсутствует, то это означает, что содержание хлоридных ионов в поле в ходе времени прогрессивно уменьшается. Поэтому это поле можно назвать гидрогеохимическим полем рассоления.

3. Если распределение концентрации хлоридных ионов характеризуется кривой, имеющей и выпуклый и вогнутый отрезки, то это означает, что в точке перегиба кривой граничат два субполя с разной геохимической направленностью процессов массопереноса. Содержание хлоридных ионов в ходе времени в одном субполе уменьшается, в другом соответственно возрастает. Поле в целом можно назвать антисимметричным гидрогеохимическим полем.

Из сказанного выше следует, что гидрогеохимические поля засоления должны формироваться в бассейнах, в чехле или фундаменте которых имеются галогенные формации. Гидрогеохимические поля рассоления должны формироваться соответственно в бассейнах, осадочные формации которых заключают седиментационные соленые воды или рассолы, но не содержат галогенные образования. Антисимметричные поля должны формироваться в условиях, аналогичных полям рассоления, но в соответствующих бассейнах не должно быть зоны активного стока, обеспечивающей вынос хлоридных ионов за пределы бассейнов.

Проверим эти выводы на региональных материалах. Для этого рассмотрим распределение концентрации хлоридных ионов в вертикальном разрезе соленосных бассейнов, с одной стороны, и бассейнов, содержащих седиментационные воды морского генезиса, но не содержащих галогенные формации, с другой.

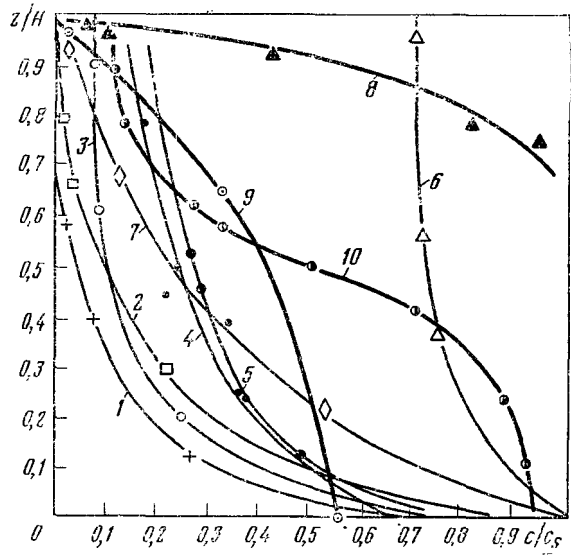


Рис. I.8. Кривые распределения относительной концентрации хлоридных ионов в вертикальном разрезе гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов.

Соленосные бассейны: *1* — Предуральский (Соликамск); *2* — Припятский (Старобинский район); *3* — Сурхан-Дарьинский (Уч-Кизыл); *4* — Южно-Каракумский (Керкидаг); *5* — Московский (Москва); *6* — Ангаро-Ленский (Тыреть, подсолевая толща); *7* — Ангаро-Ленский (Балыхта, надсолевая толща).

Несоленосные бассейны: *8* — Ниигата (Япония); *9* — Северо-Сахалинский (Некрасовка); *10* — острова Оаху (Гавайи).

Кривая для подсолевой толщи Ангаро-Ленского бассейна повернута вокруг оси абсцисс на 180°

Проверку выполним при помощи графика (рис. I.8), ось абсцисс которого является осью безразмерной концентрации хлоридных ионов (c/c_s), а ось ординат — осью безразмерного расстояния (z/H). Использование безразмерных величин позволяет сопоставлять на одном графике данные по бассейнам с самыми различными значениями концентрации c и мощности диффузионных зон H. График составлен по данным табл. I.7. Единственными критериями при выборе бассейнов являлись: 1) точно установленное наличие или отсутствие в их разрезе соляных формаций; 2) наличие скважин с поинтервальным гидрохимическим опробованием вскрытых водоносных комплексов, причем число опробованных интервалов не должно быть менее 3—4.

Таблица 1.7

Изменение с глубиной концентрации хлоридных ионов в пластовых водах седиментационных бассейнов

Бассейн, месторождение	Числитель — глубина (м); знаменатель — концентрация (г/л)	Мощность цифрозоны, м	Источник
Московский, Москва, Боровская скв.	430/0,06; 785/42,8; 831/46,1; 1021–1122/74,5; 1140–1168/158,9	Более 700	[35]
Предуральский, Соликамск, скв. 1020	56/2,1; 97/13,4; 131/38,4; 147/148,2	Около 100	[54]
Припятский, Старобинский р-н, г. Чижевичи	112–120/0,016; 112–190/0,08; 150–180/0,29; 189–210/0,59; 255–300/40,9	Около 200	
Ангаро-Ленский, Тирель, скв. 1, 4, 6, 11 (подсолевая толща)	1675–1750/333,3; 2160–2180/248,5; 2183–2203/245; 2200–2280/187,2	Более 500	[98]
Ангаро-Ленский, Балихта (надсолевая толща)	170/5,5; 412/21; 883/90; 1095/173	Более 900	[98]
Сурхан-Дарьинский, Уч-Кизыл, скв. 13, 24, 79	100/14,3; 440/15,4; 789/44,3; 960/57,9; 995/174,2	Более 900	[7]
Южно-Каракумский, Керки-Даг, скв. 1	613–634/39,5; 1453–1463/79,5; 1642–1668/70,6; 1750–1818/108,2; 1868–1919/117; 2154–2180/117,8	Более 1800	[69]
Северо-Сахалинский, Некрасовка	1605–1622/0,56; 1939–1943/6,7; 2647–2663/12,5	Более 1000	[36]
Нигата, (Япония), участок Утино, скв. 48, 47, 17, 16, 8, 53	261/1,1; 525/2,0; 702/8,4; 836/15,4; 1530/18,5; 1800/19,5	Более 1500	[119]
Гавайский архипелаг, о. Оаху, Пирл-Харбор, скв. T-67	118/2,1; 184/5,0; 226/6,3; 256/9,4; 289/13,3; 348/16,9; 396/17,5	Около 300	[257]

На территории СССР, так же как и на всех континентах, число бассейнов, в чехле которых содержатся седиментационные соленые воды, а эвапориты заведомо отсутствуют, ограничено, а тем более число бассейнов, изученных в гидрогеологическом отношении. По этой причине при составлении графика (см. рис. I.8) использованы данные по бассейнам Японии (Ниигата), Сахалина и о. Оаху (Гавайский архипелаг), соленые подземные воды которых несомненно являются захороненными морскими водами. Эвапориты в этих бассейнах отсутствуют. Отличие бассейна о. Оаху от бассейнов Сахалина и Японии заключается в том, что на о. Оаху зона активного водообмена имеет очень малую мощность и на формирование диффузионной зоны влияния не оказывает (модель № 5).

Отметим, что на рис. I.8 все кривые для соленосных бассейнов вогнутые, а для несоленосных, с зоной активного водообмена — выпуклые; кривая для несоленосного бассейна без зоны активного водообмена выпукло-вогнутая. Это подтверждает сделанные выше выводы о геохимическом смысле кривых распределения хлоридных ионов в вертикальном разрезе гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов, а также справедливость предположения об отсутствии или пренебрежимо малом значении конвективной составляющей в региональных процессах массопереноса в вертикальном разрезе бассейнов подземных вод. Очевидно, что эти выводы можно использовать для решения вопросов генезиса солености и состава подземных вод седиментационных бассейнов, и в частности, для решения вопроса о наличии в бассейнах седиментационных хлоридных рассолов и соленых вод, так как условия однозначности, сформулированные выше, вполне точно определяют характер кривых распределения концентрации в направлении молекулярного массопереноса: каждой системе начальных и граничных условий соответствует свой характерный тип распределения концентрации.

Эту зависимость проиллюстрируем дополнительно на следующем примере. Молекулярные потоки тепла и массы описываются одной и той же системой уравнений, причем однотипным краевым условиям тепло- и массопереноса соответствуют однотипные кривые распределения температуры и концентрации в направлении переноса. Учитывая это, проследим изменение характера кривых распределения температуры в вертикальном разрезе Братского водохранилища в зависимости от изменения краевых условий теплопереноса в летне-осенний сезон года. Это можно сделать на основе наблюдений, проведенных на этом водохранилище в 1965 г. К. М. Россинским и М. П. Кравцовой [108]. Эти исследователи установили, что конвективные процессы перемешивания воды под влиянием сильных ветров сказываются только при поверхностных температурах ниже 8°С и распространяются на слой воды мощностью не более 5 м. В летний период конвекция практически отсутствует, тепло распространяется диффузионно.

В период с начала июня до середины июля происходит нагрев воды за счет теплообмена с воздухом (кривые *1*, *2* и *3* на рис. I.9). Последний играет роль резервуара тепла. Ситуация эта соответствует первому типу молекулярного массопереноса (см. рис. I.4, I). Кривые $t=f(z)$, как и следует ожидать по теоретическим соображениям, являются вогнутыми. Степень поверхностного прогрева сказывается только на градиентах температуры.

Во второй половине лета, примерно с средины июля, начинается охлаждение воздуха и верхних слоев воды. Охлаждение сопровождается формированием выпуклого отрезка температурной кривой (кривые *4*, *5* и *6* на рис. I.9), мощность которого непрерывно возрастает во времени. Резервуаром тепла в этот период года является верхний слой воды с переменной мощностью. Из него тепло диффузионно мигрирует вниз. Кривые в этом слое выпуклые, ниже — вогнутые. Характер кривых во всех случаях точно соответствует краевым условиям теплопереноса.

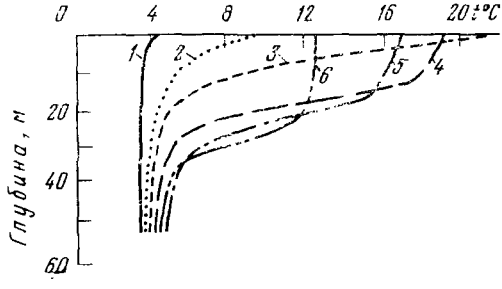


Рис. I.9. Распределение температуры воды в вертикальном разрезе Братского водохранилища в летне-осенний период 1965 г. (по данным К. М. Российского и М. П. Кравцовой):
1 — 7.VI; *2* — 20.VI; *3* — 20.VIII; *4* — 21.VIII; *5* — 8.IX; *6* — 21.IX

Уравнения молекулярного массопереноса (I.51—I.55) обладают большой общностью и применимы поэтому не только для изучения миграции растворенного в подземных водах минерального вещества, но и газов. Рассмотрим в связи с этим распределение в вертикальном разрезе бассейнов растворенного в подземных водах метана как консервативного и наиболее концентрированного компонента газового состава подземных вод. Использовать в данном случае один график типа, показанного на рис. I.8, не представляется возможным, так как данные по газоносности вод сообщаются исследователями в различных единицах. Учитывая природные обстановки образования и нахождения метана, уместно рассмотреть его распределение в пределах донных осадков озер, угольных месторождений и в газоносных бассейнах, не содержащих и содержащих газовые залежи. В первых трех случаях метан образуется *in situ* и диффузионно мигрирует в вышележащие водосодержащие комплексы пород. Его распределение должно поэтому соответствовать четвертому или, в крайнем случае, третьему типу гидрогеохимических полей (см. рис. I.4, II и I.4, III) В четвертом случае метан под влиянием разности его упругости в газовой залежи и в вышележащих подземных водах диффузионно мигрирует снизу вверх, т. е. в соответствии с краевыми условиями первого типа гидрогеохимических полей (см. рис. I.4, I).

Донные осадки озер

На рис. I.10 показано распределение концентрации метана и для сравнения кислорода в поровых водах донных осадков озер Хамана-Ко и Сува-Ко, Япония [240]. Озеро Хамана-Ко глубиной до 15,8 м имеет связь с океаном и заполнено соленой водой (содержание хлора от 5 до 17,5 г/л). Озеро Сува-Ко пресное, глубина его до 7,5 м.

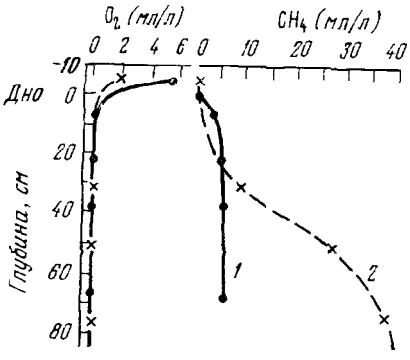


Рис. I.10. Изменение с глубиной концентрации кислорода и метана в поровых водах донных осадков озер (по данным Nakai [240]):
1 — соленого Хамана-Ко; *2* — пресного Сува-Ко

В осадках обоих озер наблюдается образование метана: в первом озере во всей вскрытой толще осадков, а во втором на глубине свыше 40 см. Миграция метана происходит (как видно из характера кривых) в оз. Хамана-Ко в соответствии с четвертой моделью, в озере Сува-Ко ниже 40 см по четвертой модели, а выше — по первой модели. Миграция кислорода в обоих озерах происходит сверху вниз в соответствии с первой моделью массопереноса.

Угольные месторождения

На рис. I.11 показано изменение метаноносности угольных пластов Печорского и Карагандинского угольных бассейнов ниже зоны газового выветривания [57, 73]. Нижняя граница последней проводится условно на том уровне, где содержание метана составляет 3 м^3/т угля. Геологические и гидрогеологические условия бассейнов различны, однако распределение метана в вертикальном разрезе бассейнов характеризуется однотипными выпуклыми кривыми. Угли не обладают поровой фильтрационной проницаемостью, но они диффузионно проницаемы, поэтому увеличение упругости метана с глубиной неизбежно повлечет за собой его диффузионную миграцию снизу вверх. Кривые отражают, по-видимому, эффект одновременного образования и диффузионного рассеяния метана, т. е. соответствуют четвертой модели.

Газовые месторождения японского типа

Так мы условно называем месторождения растворенных в подземных водах углеводородных газов, которые наиболее детально изучены и широко разрабатываются в Японии [233, 262]. В пределах этих месторождений газонасыщенность пластовых вод приблизительно соответствует растворимости газа в соленых водах при температуре и давлении, свойственных опробуемому пласту.

Вследствие этого газовый фактор * во всем разрезе таких месторождений характеризуется повышенными значениями, порядка 1,1—1,2 на глубине 500 м и значениями 2,0—2,1 на глубине 1000 м. В некоторых случаях наблюдаемый газовый фактор в десятки раз превышает теоретически ожидаемый. Это указывает на наличие локальных скоплений свободного газа. Типичными примерами газоносных бассейнов этого типа являются японские бассейны Ниигата и Канто, площади которых равны 600 и 1000 км^2 соответственно. Пластовые воды морского генезиса, содержащие

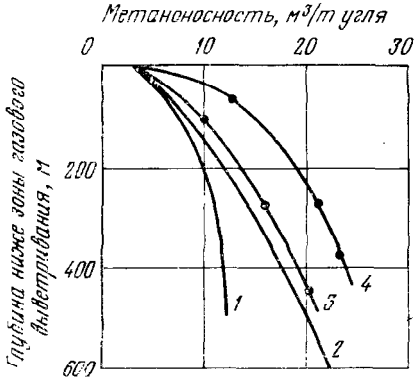


Рис. I.11. Изменение метаноносности угольных пластов с глубиной.

Месторождения Печорского бассейна: *1* — Воргашарское; *2* — Воркутское (по данным Зимакова [57]). Участки Карагандинского бассейна: *3* — Майкудукский; *4* — Талдыкудукский (по данным А. И. Кравцова [73])

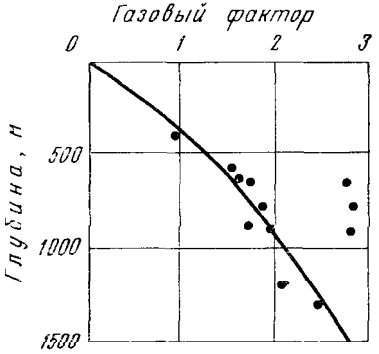


Рис. I.12. Изменение газонасыщенности подземных вод с глубиной в южной части газоносного бассейна Южный Канто, Япония (по данным Sugisaki [262]).

Точки — данные опробования; кривая — изменение теоретической величины газового фактора с глубиной

растворенный газ, приурочены к морским и эстуариевым песчано-глинистым осадкам, возраст которых варьирует от современного до миоценового. В составе растворенного газа резко преобладает метан (>90%), помимо которого присутствует углекислота (до 5%) и азот (до 4%). По представлениям японских исследователей растворенный газ японских месторождений образуется *in situ* за счет биохимических процессов.

Изменение газонасыщенности пластовых вод бассейна Канто с глубиной показано на рис. I.12. Он типичен для газовых месторождений японского типа. На рис. I.12 отчетливо проявляется распределение эмпирических точек вдоль выпуклой кривой. Значительное отклонение от последних трех точек является неожиданным и вызвано, вероятно, тем, что локально скорость образования метана превышает скорость его диффузионного рассеивания. В бассейнах имеются водоупорные толщи пород, исключающие или затрудняющие вертикальную фильтрацию пластовых вод. Од-

* Отношение объема газа к объему воды на устье скважины.

нако эти породы не являются препятствием для диффузионной миграции метана в сторону снижения его упругости, т. е. снизу вверх, которая в значительной мере определяет распределение метана в вертикальном разрезе газоносных бассейнов.

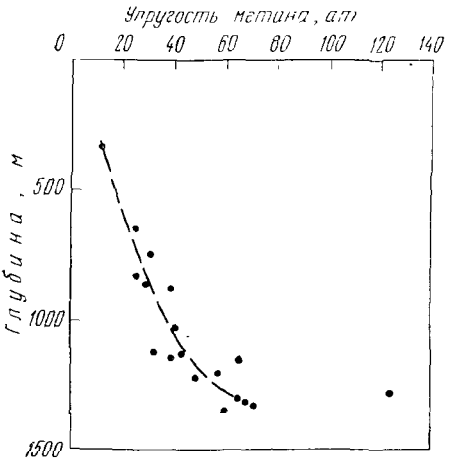


Рис. I.13. Изменение упругости метана с глубиной в пределах Березовской газоносной структуры Западно-Сибирского артезианского бассейна (по данным Торговановой) [28]

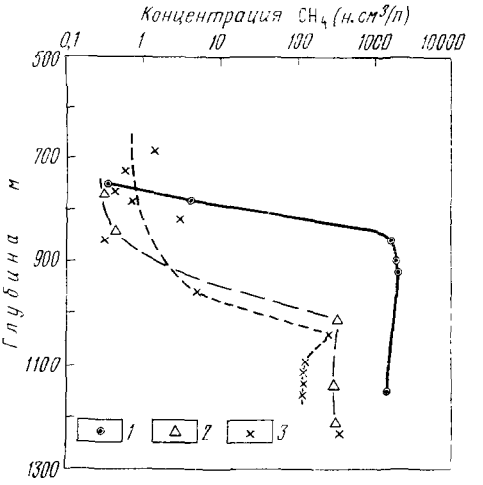


Рис. I.14. Изменение концентрации метана в зависимости от глубины в пределах Газлинского газового месторождения (по данным В. Н. Корценштейна [70]):

1 — газоносная площадь Газли (скв. 27) в пределах газовой залежи; *2* — газоносная площадь Газли (скв. 31) за контурами газовой залежи; *3* — газоносная площадь Кара-Кыр (скв. 1)

Этот пример, как и рассмотренные выше, однозначно подтверждает теоретический вывод о распределении растворенного метана в диффузионно-дегазируемой толще по выпуклой кривой.

Обратимся теперь к рассмотрению распределения растворенного в подземных водах метана над газовыми залежами. В качестве примера изберем Березовское газовое месторождение Западно-Сибирского бассейна [28] и Газлинское газовое месторождение Бухаро-Каршинского бассейна [70]. Месторождения находятся в различных геолого-гидрогеологических условиях. Не останавливаясь на их характеристике, отметим только, что в отличие от Березовского месторождения, непосредственно над газовой залежью Газли, располагается мощная зона активного водообмена подземных вод. Распределение метана над газовыми залежами обоих месторождений показано на рис. I.13 и I.14. Над Березовской газовой залежью упругость метана постепенно уменьшается снизу вверх по вогнутой кривой. В самой залежи упругость метана несколько превышает 122 кгс/см², а в водах у контакта с газовой залежью варьирует от 70 до 81 кгс/см².

В Газли свободный газ содержит метан в количествах свыше 1000 н·см³/л, а пластовые воды продуктивных горизонтов от 100 до 800—1000 н·см³/л в зависимости от удаления от контура газовой залежи: внеконтурные скважины 31 и 1 (Кара-Кыр) находятся в 0,5 и 10 км от контура соответственно. Над газовой залежью и над продуктивными горизонтами концентрация метана резко снижается до очень малых значений, причем над газовой залежью (скв. 27) изменение концентрации метана происходит по прямой линии, а за пределами залежи по вогнутым кривым. Возможно, что в первом случае установилась стационарная диффузия метана. Очевидно, что и Березовское, и Газлинское газовые месторождения имеют зоны диффузионного рассеяния, распределение газов в которых соответствует теоретически предполагаемому (первая модель).

Рассмотрим примеры распределения в подземных водах минерального вещества, которое может выделяться или поглощаться твердой фазой внутри исследуемой толщи пород. На рис. 1.15—1.17 сопоставлены распределения хлоридных и других ионов, включая кальций, в подземных водах двух соленосных и одного несоленосного бассейна.

Из рис. 1,15 следует, что в Московском бассейне в водонасыщенной толще пород, залегающей ниже зоны активного водообмена, но выше эвапоритовых образований эйфельского яруса девона, геохимическая история кальция отличается от истории хлора, натрия и магния. Последние, судя по характеру кривых, генетически связаны с минеральным веществом морсовских слоев. Выше последних концентрации этих элементов убывают снизу вверх по вогнутым кривым. Кривая для кальция, в отличие от кривых для других ионов, антисимметричная, это означает, что гидрогеохимическое поле кальция состоит из двух субполей, в одном из которых (в нижнем) кальций переходит из твердой фазы в жидкую. Это субполе пространственно совпадает с известняками, доломитами и мергелями мосоловского горизонта и в нижней своей части с доломитами морсовских слоев. В верхнее субполе кальций поступает из нижнего субполя и диффузионно мигрирует в его пределах с глубин 900—1000 м до глубин около 400 м.

Иная картина наблюдается в Соликамской впадине Предуральского бассейна, где концентрация всех ионов изменяется по вогнутым кривым (рис. 1.16). Здесь источниками ионов являются каменная соль, гипсы, ангидриты и доломитизированные карбонатные породы кунгурского яруса перми. Поскольку в нижней части разреза сульфатный кальций, растворенный в воде, находится в химическом равновесии с гипсовыми породами [54], то не исключена возможность, что ионы кальция являются, хотя бы частично, продуктом растворения сульфатных пород ниже нижнего интервала опробования подземных вод.

Пластовые воды несоленосного бассейна Ниигата (Япония) на глубинах свыше 600 м представляют собой морские седимента-

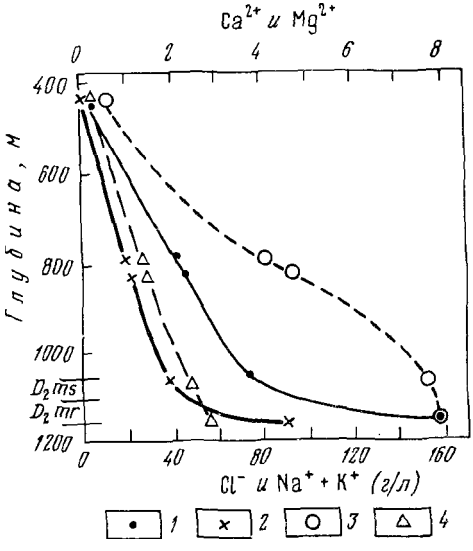


Рис. I.15. Распределение концентрации ионов в подземных водах надгалогенной толщи Московского бассейна (Москва, Боенская скв.):

1 — Cl^-; *2* — Na^+; *3* — Ca^{2+}; *4* — Mg^{2+}

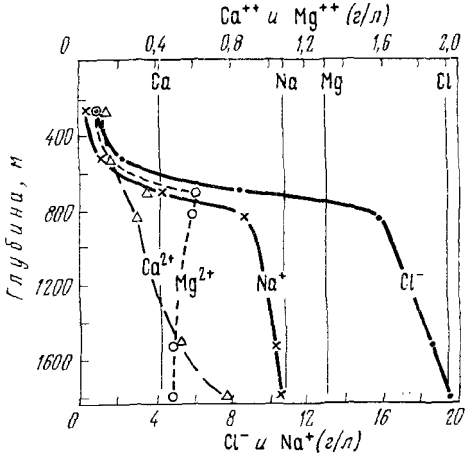


Рис. I.17. Распределение концентрации ионов в подземных водах бассейна Ниигата, Япония, в зависимости от глубины.

Вертикальные линии с индексами Ca, Na, Mg, Cl соответствуют концентрации этих элементов в нормальной морской воде

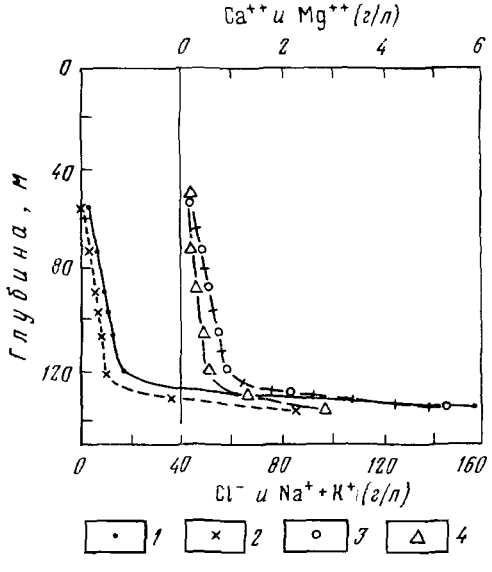


Рис. I.16. Распределение концентрации ионов в подземных водах надгалогенной толщи Соликамской впадины Предуральского бассейна (по данным В. П. Зверева [54]):

1 — Cl^-; *2* — Na^+; *3* — Ca^{2+}; *4* — Mg^{2+}

ционные воды, соленость и состав которых подверглись изменению под влиянием процессов массопереноса (см. ниже). По данным опробования шести скважин, на газоносном участке Утино гидрогеохимические поля всех ионов состоят из двух субполей (рис. I.17). В нижнем субполе концентрации ионов хлора и натрия возрастают с глубиной по выпуклым кривым до значений, свойственных нормальной морской воде. Поскольку ионы хлора из твердой фазы в жидкую не поступают (осадки морей с нормальной соленостью хлор в твердой фазе содержат в количествах порядка сотых долей процента), то очевидно, что хлор и сопутствующий ему натрий имеют распределения, обусловленные переносом этих ионов в верхнее субполе. Концентрация магния во всем разрезе составляет менее половины от его концентрации в морской воде, а кривая как будто бы имеет максимум на глубинах 700—800 м *. Коэффициент диффузии хлористого магния меньше коэффициента диффузии хлористого натрия, поэтому отмеченное снижение концентрации магния не может быть следствием только молекулярного его выноса. Вероятно, что магний поглощается твердой фазой, причем в основном не за счет обменных реакций с кальцием. Концентрация последнего на глубинах свыше 1300 м увеличивается с глубиной очень быстро и при этом как будто бы по вогнутой кривой. Если это так, то следует учитывать возможность поступления кальция в воду из твердой фазы на глубинах свыше 1800 м и диффузионную его миграцию снизу вверх. В верхнем субполе, пространственно совпадающем с солоноватоводными и пресноводными отложениями плейстоцена, концентрации всех ионов изменяются по вогнутым кривым, что указывает на их поступление из нижнего субполя.

В реальных бассейнах подземных вод вертикальная протяженность гидрогеохимических полей зависит от числа, взаимного расположения и эффективности источников поля данного компонента, с одной стороны, и стоков, если они имеются, с другой стороны. Например, если в бассейне имеется только один источник хлоридных (или любых других) ионов и он расположен в среднем интервале чехла бассейна, то в вертикальном разрезе этого бассейна будет два независимых гидрогеохимических поля. Для иллюстрации этого положения на рис. 1.18 изображена схема распределения хлоридных ионов в вертикальном разрезе Ангаро-Ленского бассейна, из которой следует, что в этом бассейне имеется два полностью обособленных гидрогеохимических поля хлоридных ионов — подсолевое и надсолевое. Вогнутость кривых в пределах обоих полей указывает на генетическую их связь с мощными соленосными отложениями нижнего кембрия. Молекулярный перенос хлоридных ионов в этих полях направлен в противоположные стороны. Аналогичная картина наблюдается в Московском и Южно-

* Как указывалось выше, кривая построена по данным опробования не одной, а шести скважин, поэтому она может не совсем точно отражать изменение геохимических показателей пластовых вод с глубиной.

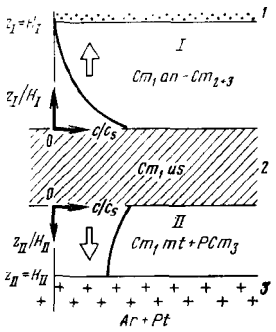


Рис. 1.18. Схема распределения хлоридных ионов в вертикальном разрезе Ангаро-Ленского бассейна. Вертикальные стрелки — направление молекулярного массопереноса: *1* — зона активного водообмена; *2* — соленосные образования; *3* — фундамент

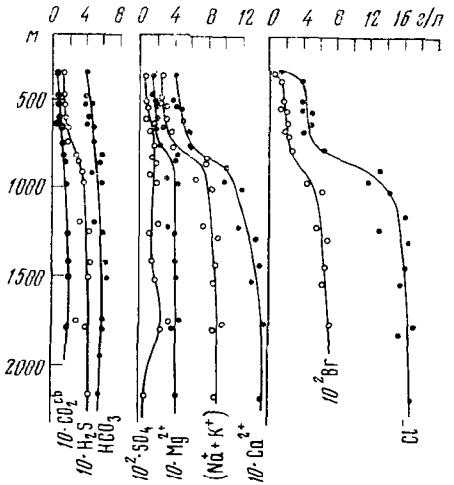


Рис. 1.20. Изменение химического состава подземных вод Мацесты глубиной [118]

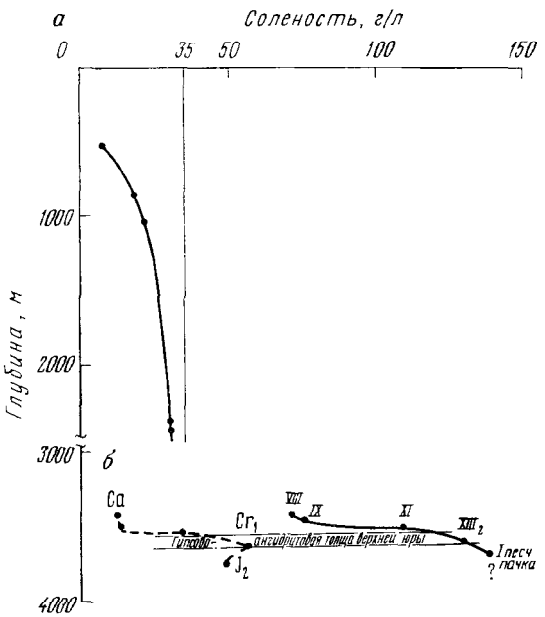


Рис. 1.19. Изменение солености подземных вод кайнозойских и мезозойских отложений Предкавказья с глубиной (по данным И. Г. Киссина [65]; Е. М. Ланда и др. [78]):

а — воды майкопских отложений Прикумского района; *б* — воды мезозойских отложений месторождения Перекрестное (Сев. Дагестан)

Каракумском бассейнах. В других бассейнах может наблюдаться и более сложная ситуация, например в системе предкавказских бассейнов, где с мезозойскими отложениями связано гидрогеохимическое поле хлоридных ионов, по-видимому, I типа, а с майкопскими отложениями — гидрогеохимическое поле II типа (рис. I.19).

Приведем пример массопереноса в вертикальном разрезе бассейна при наличии конвективной и молекулярной составляющих, происходящего в соответствии с шестым типом моделей массопереноса. Процессы такого рода могут наблюдаться только в «гидрогеологических окнах» и возможно в потоках поровых вод, отжимаемых из геостатически уплотняющихся глинистых формаций. Типичным примером «гидрогеологического окна» является мацестинское месторождение сероводородных вод [118]. Пластовые воды движутся здесь снизу вверх к естественным или искусственным очагам разгрузки. В вертикальном разрезе концентрации всех компонентов состава вод меняются по одному и тому же закону, графически отображаемому выпукло-вогнутой кривой. На значительную интенсивность восходящего движения вод указывает очень слабое варьирование соотношения компонентов состава вод в направлении их движения (рис. I.20).

Соответствие седьмой модели массопереноса реальным условиям проверено на примере Московского артезианского бассейна [121, 123].

Из приведенных примеров следует, что характер кривых, описывающих изменение с глубиной концентрации растворенных в подземных водах солей и газов, соответствует вероятной геохимической их истории. Это соответствие проявляется независимо от механизма и степени воздействия на состав подземных вод процессов массообмена между твердой и жидкой фазами внутри системы. Это означает, что теория процессов массопереноса, несмотря на сделанные выше упрощающие предположения, является надежной основой для установления природы гидрогеохимических полей. Сделанные выше сопоставления теоретических и эмпирических распределений химических элементов и газов в вертикальном разрезе гидрогеохимических полей выявляют основную роль процессов массопереноса в формировании структуры этих полей.

Заключение

Континуальные свойства подземной гидросферы позволяют рассматривать наблюдаемое распределение концентрации i-го вещества в подземных водах как физическое поле и называть его гидрогеохимическим полем данного вещества. В этом поле концентрация является функцией пространственных координат и времени: $c_i = c_i\ (x, y, z, \tau)$.

Гидрогеохимические поля реальных седиментационных бассейнов представляют собой геологические явления, свойства которых могут быть изучены методами точных наук. Математической мо-

делью этих полей является дифференциальное уравнение конвективно-диффузионного массопереноса в подземной гидросфере.

Теория гидрогеохимических полей заключается в решении названного уравнения при краевых условиях, свойственных реальным бассейнам подземных вод. Она является основой для углубленного изучения гидрогеохимической структуры седиментационных бассейнов и ее развития во времени. Она позволяет:

1) количественно описать свойства гидрогеохимических полей конкретных седиментационных бассейнов и определить направление и кинетику их развития в геологическое время; 2) проследить геохимическую историю компонентов химического и газового состава подземных вод; 3) выявить источники полей, т. е. геологические образования, в пределах которых происходит формирование компонентов химического и газового состава подземных вод; 4) выявить гидрогеохимические критерии региональной динамики глубоких пластовых вод седиментационных бассейнов.

При этом принципиальное значение имеют следующие теоретические положения, подтверждаемые данными региональных газогидрогеохимических исследований: а) в чисто конвективных потоках концентрации всех компонентов их состава распределены однородно (безградиентно); б) в чисто молекулярных и в молекулярно-конвективных потоках распределение концентрации всех компонентов их состава характеризуется отчетливо выраженными градиентами; в) градиентное распределение вещества в направлении его миграции всегда является следствием молекулярного его переноса; г) распределение концентрации в направлении переноса носит закономерный характер и зависит не только от механизма переноса, но и от краевых условий, определяемых геолого-гидрогеологической структурой и геологической историей седиментационных бассейнов.

Гидродинамические и геометрические особенности реальных седиментационных бассейнов позволяют исследовать геохимическую историю компонентов состава подземных вод в вертикальном разрезе бассейнов на основе математической модели одномерного массопереноса с внутренними источниками вещества.

На основе этой модели и краевых условий, свойственных бассейнам подземных вод, можно сделать вывод: если концентрация i-го вещества в гидрогеохимическом поле формируется за счет его поступления из-за пределов поля, то его распределение в последнем характеризуется вогнутыми графиками; если концентрация i-го вещества в гидрогеохимическом поле формируется под влиянием его миграции за пределы поля, то его распределение в последнем характеризуется выпуклыми графиками.

Различие кривых по признаку выпуклости — вогнутости имеет глубокий геохимический смысл и может быть использовано для выявления природы гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов и, в частности, для изучения геохимической истории подземных вод.

Часть II
ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ВОД МОРСКОГО ГЕНЕЗИСА

Введение

При объяснении генезиса солености и состава подземных вод седиментационных бассейнов некоторые исследователи исходят из предположения, что воды эти и их геохимические признаки сохранились от предшествующих геологических эпох, т. е. представляют собой воды ископаемые. Если эти воды образовались одновременно с отложениями, их вмещающими, то их называют седиментационными (синонимы: реликтовые, коннетные, погребенные, врожденные, унаследованные воды). Если воды моложе пород, их вмещающих, их называют эпигенетическими погребенными водами (древними инфильтрационными водами и пр.).

Из определения понятия «седиментационные воды» следует, что: а) минеральное вещество седиментационных вод иммобильно, т. е. с течением времени его количество и качество существенных изменений под влиянием внешних факторов не претерпевает и самопроизвольно не рассеивается; б) солевой состав этих вод, если и подвергается каким-либо изменениям, то только за счет взаимодействия *in situ* с минеральным веществом водовмещающих пород, а также в результате изменения термодинамических условий нахождения последних; такие изменения состава седиментационных вод называют их метаморфизацией; в) седиментационные воды и их солевой состав могут иметь любой геологический возраст, от кембрийского до современного.

Представление о седиментационных подземных водах появилось в геологической литературе в конце прошлого, начале текущего столетия, когда широко развернулись буровые работы на нефть и началось химическое изучение подземных вод нефтяных месторождений, получивших специальное название «нефтяные воды». Некоторые специфические их особенности — преобладание в них хлоридных ионов, отсутствие или пониженное содержание сульфатов, высокая концентрация карбонатов, йода и брома — были выявлены в последней четверти прошлого столетия [101]. В это время эти воды начинают рассматриваться как несколько концентрированные и измененные морские воды [142]. Австрийский геолог Г. Гёфер видит в них реликты геологического прошлого и называет поэтому ископаемыми водами (*Fossilwässer*) [203]. Представление об ископаемом характере этих вод разделяли известные геологи начала текущего столетия Л. Мразек в Румынии и Н. И. Андрусов [4] в России, которые способствовали его про-

никновению в учение о геологии нефти. К этим водам относят, в частности, так называемые «остаточные воды» нефтяных месторождений, независимо от геологического возраста водовмещающих отложений [140]. Американский геолог А. С. Лейн [220], обсуждая генезис хлоридно-кальциевых рассолов рудных месторождений, счел возможным рассматривать их как погребенные воды, образовавшиеся одновременно с вмещающими их породами и сохранившие свой первоначальный состав. Лейн назвал эти воды коннетными (*connate water*). Термин этот был перенесен на все соленые и рассольные подземные воды и ныне широко используется американскими геологами, гидрогеологами и геохимиками. Признается, однако, что состав коннетных вод, ископаемых по происхождению, изменен настолько, что по нему нельзя составить точного представления о первоначальном составе погребенных вод [174, 251, 274].

Сопоставление состава пластовых вод, соленых и рассольных с составом морской воды для выяснения генезиса геохимических признаков пластовых вод производилось многими исследователями в течение последних 50—70 лет. Оно показало, что общих признаков у них мало, а различия велики. Сторонники гипотезы происхождения соленых и рассольных хлоридных пластовых вод за счет захоронения морской воды и рапы солеродных водоемов, решение этого вопроса искали в двух направлениях. Некоторые исследователи допускали возможность существования в геологическом прошлом морей с химическим составом, отличающимся от состава современных океанов и морей [20, 100, 220]. Большинство же исследователей видит причины различия в изменении состава захороненной морской воды (или рапы солеродных водоемов) под влиянием физико-химического и химического ее взаимодействия с твердой фазой водовмещающих осадков или пород на стадиях диагенетического и эпигенетического их развития. Исходными посылками при этом являются предположения: 1) о переходе вод донных осадков морей в пластовые или поровые воды осадочных отложений стратисферы в эпохи регрессии эпиконтинентальных морей; 2) о фильтрационном вытеснении и замещении пластовых вод седиментационных бассейнов морскими водами в эпохи трансгрессий.

В общем случае второе предположение не достоверно и при анализе региональных гидрогеохимических процессов во внимание может не приниматься [123].

Первое предположение геологически достоверно, так как большая часть объема пород седиментационных бассейнов слагается морскими отложениями. Однако наблюдаемая гидрогеохимическая структура этих бассейнов находится, как правило, в противоречии с вероятными региональными геохимическими следствиями захоронения морской воды и рапы солеродных водоемов. С последними никак не согласуется залегание соленых и рассольных вод в пресноводных отложениях, рассолов и пресных вод в отло-

жениях морей с водой нормальной солености, градиентное распределение солености вод в вертикальном разрезе бассейнов и т. д.

Причины выяснены в нашей работе [123]. На них мы здесь останавливаться не будем, отметим лишь, что растворенное минеральное вещество ископаемых вод любого генезиса (например, погребенной морской воды или рапы солеродных водоемов) в ходе геологического времени непрерывно рассеивается по конвективному, конвективно-диффузионному и диффузионному механизмам и, как правило, не может сохраняться в отложениях более древних, чем кайнозойские.

Примем это во внимание и рассмотрим геохимическую историю подземных вод морского генезиса на примере ряда типоморфных компонентов ее состава. Естественно начать это рассмотрение со стадии субаквального осадконакопления в морских бассейнах, когда морская вода захороняется вместе с заключающими ее донными осадками. Изучение истории подземных вод на этой стадии началось совсем недавно и поэтому многое здесь остается невыясненным.

Далее будет уделено внимание геохимической истории подземных вод в связи с процессами субаквального выветривания (гальмиролиза), а затем их истории на эпигенетической стадии развития кайнозойских бассейнов.

СТАДИЯ СУБАКВАЛЬНОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В МОРСКИХ БАССЕЙНАХ

История изучения поровых вод донных осадков

История седиментационных вод начинается на стадии отложения осадка на дне морских, солеродных или пресноводных бассейнов. Чтобы выявить основные черты геохимической эволюции этих вод в геологическое время, необходимо начинать изучение их истории именно с этой стадии. На это неоднократно обращал внимание В. И. Вернадский в своих работах 1933—1936 гг. Для этой стадии характерно то, что жидкая фаза, всегда заполняющая поровое пространство осадка, должна иметь, по крайней мере в начальный момент образования осадка, — соленость и состав, свойственные воде бассейна осадконакопления.

Широкое развитие в осадочной оболочке континентов отложений морского генезиса определяет то значение, которое имеет изучение геохимической истории седиментационных вод морского генезиса на всех стадиях их развития, включая стадию субаквального нахождения осадков, их заключающих. Именно этой стадии и посвящен данный раздел работы. Основное внимание в нем обращено на историю седиментационных вод глубоководных морских осадков. Для этого имеются две причины. Во-первых, седиментационные воды указанных отложений изучены значительно лучше, чем воды мелководных шельфовых образований. Во-вто-

рых, состав вод открытых глубоких морей и океанов в геологическое время, если и изменялся, то очень незначительно. Это означает, что химический состав седиментационных вод глубоководных осадков в момент их захоронения должен соответствовать составу современной морской воды, что существенно облегчает изучение геохимической истории этих вод на основе теории и методов физикохимической гидродинамики.

Дополнительно следует отметить, что принципиальных различий в геохимической истории иловых вод донных осадков океанов и морей не существует. Это объясняется тем, что не существует принципиального отличия состава жидкой и твердой фаз, образующих донные осадки морей и океанов, хотя и наблюдается дифференциация осадков по гранулометрическому и минералогическому составу. Однако наиболее активные в химическом отношении компоненты донных осадков (глинистые минералы) имеют один и тот же минералогический состав на всех глубинах. Различие давления большой роли не играет, так как градиенты гидростатического давления в обоих случаях одинаковы, а абсолютная величина давления начинает оказывать влияние на реакции в растворах в тех случаях, когда она превышает 10^3 кгс/см^2 [9]. Остальные факторы (температура и пр.) реакций в гетерогенных системах различаются очень мало.

Выводы, касающиеся геохимической истории седиментационных вод морского генезиса на субаквальной стадии их нахождения и полученные в результате изучения поровых вод океанских донных осадков, характеризуются общностью в отличие от выводов, которые можно получить при изучении поровых вод морских осадков. В последнем случае индивидуальные особенности морей (изменение солености в ходе времени, заражение сероводородом и пр.) могут замаскировать основные тенденции в развитии системы твердая фаза донных осадков — поровые воды осадков.

Начало гидрогеохимическому изучению донных осадков современных океанов и морей положили в 1892 г. Дж. Муррей и Р. Ирвин [239], экспериментально исследовавшие химическое взаимодействие морской воды с образцами голубого ила, собранного в 1872—1876 гг. английской экспедицией на судне «Челленджер». В 1939 г. распределение йода в твердой и жидкой фазах донных осадков Каспийского, Черного и Северного морей изучал А. П. Виноградов [26].

Однако инициатором систематического химического изучения поровых вод донных осадков является С. В. Бруевич, который в 1935—1952 гг. разработал методику изучения этих вод и исследовал соленость и состав поровых вод Каспийского и Черного морей [13—19]. За этими работами последовали многолетние исследования О. В. Шишкиной в Черном, Азовском и других морях, а также в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах [148]. Поровые воды осадков Азовского и Балтийского морей в настоящее время изучает Т. И. Горшкова [38—40], а Берингова и Черного —

Е. Д. Зайцева [49, 50]. В 1962 г. вышли в свет монографии Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [128, 129], в которых излагаются результаты комплексного гидрогеохимического изучения поровых вод Каспийского и Черного морей. Авторы впервые исследовали распределение в поровых водах всех основных ионов и микрокомпонентов, влияние на это распределение гранулометрического и минералогического состава донных осадков, содержания в них органического вещества. Иловым водам Мраморного и Средиземного морей посвящена статья Е. М. Емельянова и В. Д. Чумакова [47], южного Каспия — М. С. Агаларова и Е. А. Бродской [1]. Отдельные микрокомпоненты поровых вод изучались В. В. Красинцевой и О. В. Шишкиной [75], В. И. Чайниковым и др. [145], Н. П. Морозовым [87], З. В. Пушкиной [104] и Ю. Н. Гурским [42].

За рубежом первыми работами по химии поровых вод донных осадков океанов и морей были исследования Б. Кулленберга в Балтийском и Средиземном морях [217, 218], К. О. Эмери и С. Риттенберга у побережья Калифорнии [186] и Ф. П. Шепарда и Д. С. Мура в Мексиканском заливе [278]. Далее последовали исследования В. М. Микелсена [235] в Балтийском море, Р. Сивера и др. [256] в Атлантическом океане, И. Р. Каплана и др. [209] и Р. А. Бернера [160] у берегов Калифорнии, Р. Сивера и др. [257] в Атлантическом океане и Калифорнийском заливе, Р. А. Бернера [161], Р. С. Гарриса и О. Х. Пилки [197] в Атлантическом океане, Б. Дж. Пресли и др. [245, 246] у берегов Калифорнии, Г. Ф. Фридмана и др. [189] на шельфе острова Лонг-Айленд, Дж. Л. Бишофа и Т. Е. Ку [165] в Атлантическом океане, Г. Д. Шарма [255] у берегов Аляски, В. Марчига [252] у берегов Индии, Р. Л. Хендрикса и др. [198] в Красном море, Р. Бояновского и С. Паславска [167] в Балтийском море. Г. М. Фридман и Е. Гавиш [190] исследовали поровые воды осадков лагун, дельт и эстуариев.

В результате всех этих исследований была получена обширная информация по химии поровых вод донных морских и океанических осадков. Информация неравноценна по содержанию и качеству и относится к осадкам незначительной мощности (до 20 м). Такая мощность определяется тем, что грунтовые трубки любой конструкции, посредством которых производится отбор морских осадков, в самых благоприятных случаях позволяют отбирать колонки плотных осадков до 10—12 м, а мягких до 20 м. Тем не менее эти сведения представляют большую ценность, так как проливают свет на геохимическую эволюцию поровых вод морских осадков на стадии раннего их диагенеза.

В последние годы появилась обширная информация по химии поровых вод морских и океанических осадков и пород мощностью в несколько сот метров, геологический возраст которых варьирует от современного до юрского.

Первым шагом в этом направлении явилось бурение специальной скважины на Алятинской структуре Бакинского архипелага Каспийского моря, предпринятое в 1959 г. по инициативе акад.

Н. М. Страхова. Скважина была пробурена с морского основания до глубины 1207 м и вскрыла отложения от современных до среднеплиоценовых включительно. Керновый материал всесторонне изучался сотрудниками Геологического института и Лаборатории гидрогеологических проблем им. Ф. П. Саверенского Академии наук СССР. Поровые воды глинистых пород, вскрытых скважиной, изучались З. В. Пушкиной [103].

Информация по открытым морям и океанам была получена американскими учеными в результате исследований, проведенных по проектам глубоководного бурения Мохол (*Mohole*) и ДЖОЙДЕС (*JOIDES*), а также нефтепоискового бурения в акватории Мексиканского залива.

По проекту Мохол в 1961 г. в Тихом океане, недалеко от о-ва Гвадалупе, с борта специального судна была пробурена скважина глубиной 173 м. Глубина моря в этом месте составляла 3566 м. Осадки, вскрытые скважиной, имели возраст от миоценового до современного. Из нескольких интервалов керна были получены поровые воды посредством центрифугирования [248] и отпрессовывания [257].

В 1965—1968 гг. нефтяной компанией Шелл Ойл К° с борта судна «Эврика» были пробурены многочисленные скважины в акватории Мексиканского залива, в северной его части, где широко развита соляная тектоника. Глубина моря на участках бурения варьировала от 180 до 550 м. Глубина вскрытия осадков колебалась от 120 до 300 м. Геологический возраст вскрытых осадков находится в пределах от плиоценового до современного. Поровые воды, полученные отпрессовыванием из керна шести скважин, изучались Ф. Т. Мангеймом и Дж. Бишофом [228].

В 1964 г. в США был образован консорциум океанографических институтов *Joint Oceanographic Institution for Deep Earth Sampling* (*JOIDES*) для научного планирования и руководства работами по изучению глубоководных осадков и пород.

По предложению ДЖОИДЕС, летом 1965 г. с борта бурового судна Калдрилл-1 (*Caldrill-1*) на материковом склоне Флориды было пробурено шесть скважин при глубине моря от 25 до 1032 м. Вскрытые скважинами донные осадки имеют возраст от палеоценового до современного. Наибольшая глубина вскрытых осадков составляет 320 м. Из кернов пяти скважин были получены отпрессовыванием поровые воды [85].

Успешное выполнение этих работ послужило основой для разработки Джоидес научной программы бурения в Атлантическом и Тихом океанах, названной *Deep Sea Drilling Project*, осуществление первого этапа которой началось с буровых работ в Мексиканском заливе в 1968 г., а закончилось в январе 1970 г. За это время в Атлантическом и Тихом океанах с борта специально сконструированного бурового исследовательского судна «Гломар Челленджер» (*Glomar Challenger*) было пробурено по девяти профилям (разрезам) 149 скважин. Глубина моря на участках бурения

скважин варьировала от 1218 до 6130 м, геологический возраст вскрытых осадков — от современного до юрского. Извлеченные керны донных осадков подвергались всестороннему изучению, результаты которого начали публиковаться в 1969 г. [206]. Поровые

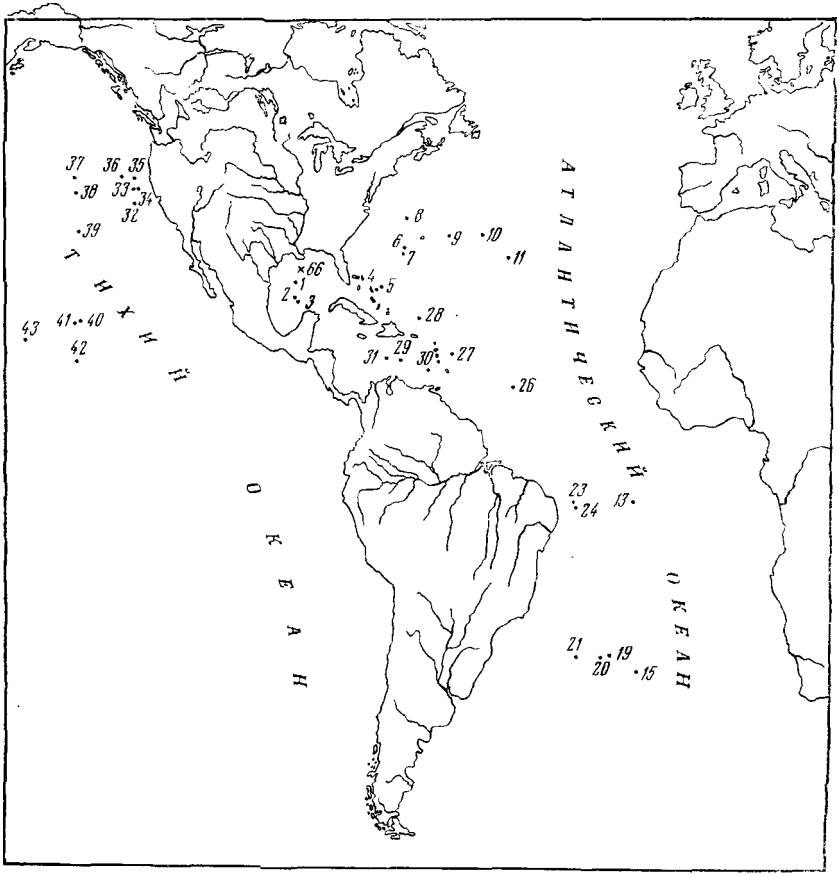


Рис. II.1. Места расположения и номера скважин, пробуренных с борта океанографического судна «Гломар Челленджер» со 2/VIII 1968 г. по 5/VI 1969 г. (Показаны только те скважины, из кернов которых были отпрессованы и химически изучены поровые воды)

воды извлеченных донных осадков химически исследовались в Океанографическом институте в Вудс-Холле и параллельно в Калифорнийском университете. Результаты этого изучения использованы для исследования геохимической истории седиментационных вод морского генезиса. Ко времени написания работы вышло в свет пять томов этого труда, в которых приведены данные по поровым водам донных осадков, вскрытых 43 скважинами на пяти разрезах в Мексиканском заливе, а также в Атлантиче-

ском и Тихом океанах (рис. II.1). Информация по поровым водам донных осадков, извлеченных грунтовыми трубками, для решения этой задачи была нами использована ранее [116]. В настоящей же работе она привлекается только по мере необходимости.

Некоторые методические замечания

При геохимической интерпретации результатов химического изучения поровых вод необходимо иметь в виду, что, во-первых, поровые воды извлекаются из осадков отпрессовыванием при значительных градиентах давления, и что, во-вторых, для химического анализа имеются всегда очень небольшие объемы поровых вод (миллилитры).

В настоящее время основным методом получения поровых вод осадков и горных пород является их отпрессовывание в специально сконструированных металлических цилиндрах (прессформах). Давление накладывается на верхнюю грань цилиндрического образца осадка или породы. Отжимаемая вода вытесняется через нижнюю грань образца в сосуд с нормальным (атмосферным) давлением. При отпрессовывании рыхлых осадков накладываются давления до 250 кгс/см^2, а при отпрессовывании литифицированных горных пород до 10 000 кгс/см^2. Высота прессформы обычно составляет 10—12 см. Релаксация давления в твердой фазе (при условии, что зерна породы имеют точки соприкосновения по всей высоте образца) происходит практически мгновенно. Давление же в водной фазе образца перераспределяется очень медленно, так как этот процесс лимитируется скоростью движения воды. Вследствие этого водная фаза образца находится в таких условиях, когда градиент давления в этой фазе достигает единиц, десятков или даже сотен атмосфер на 1 см. Такие градиенты давления, совершенно чуждые земной коре, сообщают движущейся воде свойства своеобразной «наждачной бумаги», механически и физикохимически разрушающей поверхностные слои кристаллической решетки твердой фазы образцов. Воздействие этого градиента давления наиболее сильно должно сказаться на наименее прочных компонентах твердой фазы: на органическом веществе, на галоидных, сульфатных, сульфидных и других кристаллах с пониженной твердостью. Экспериментально этот вопрос почти не изучался.

Единственным исключением являются, по-видимому, исследования Р. А. Бернера [161], который установил, что при отпрессовывании морских илов содержание в последних общей сульфидной серы уменьшается более чем на 95%. Это указывает на очень слабую устойчивость сульфидных компонентов твердой фазы илов и горных пород по отношению к градиентам давления. Вывод этот находит подтверждение в результатах химического изучения отпрессованных поровых вод. В частности, непременным компонентом последних являются сульфатные ионы, содержание которых теоретически неоправданно коррелируется с величиной наложен-

ного давления. Например, содержание этих ионов в водах, отпрессованных при давлении 2000 кгс/см^2 из майкопских глин Предкавказья, достигает парадоксальной, геохимически недостоверной величины, 24340 мг/л [80]. Примеров подобного рода можно привести немало. Они говорят о том, что геохимическая интерпретация результатов химического изучения отпрессованных поровых вод возможна далеко не всегда, но всегда таит в себе вероятность получения геохимически недостоверных выводов, так как в любой породе и осадках всегда сосуществуют компоненты с различным сопротивлением механическим воздействиям. Вероятность эта в общем случае тем выше, чем больше градиент давления и чем меньше механическая прочность компонентов твердой фазы.

Количественный анализ поровых растворов, объем которых всегда очень мал, превращается по-существу в полуколичественный, особенно в отношении элементов, присутствующих в растворах в малых концентрациях. Это находит отражение в характере статистических распределений концентраций. Относительно грубая измерительная шкала и неизбежные округления становятся в этом случае существенным фактором, вносящим в беспорядочное нормальное распределение концентрации * элемент произвольной упорядоченности — распределение концентрации, представляющей собой непрерывную случайную величину, становится существенно дискретным. Нормальное распределение вырождается в этом случае в распределение Пуассона или биноминальное [89].

Сопоставление химического состава поровых вод, отпрессованных из одних и тех же осадков в разных лабораториях, указывает на наличие значительной межлабораторной ошибки воспроизводимости результатов анализа поровых вод. Эта ошибка является итогом суммирования ошибок, возникающих при отпрессовании поровых вод и при их анализе. Сравнение данных химического изучения поровых вод, отпрессованных и анализированных в Океанографическом институте в Вудс-Холле [253], с одной стороны, и в Калифорнийском университете [206], с другой стороны, показывает, что межлабораторное расхождение числовых данных анализов достигает существенной величины: при анализе лития — до 39%, брома — до 28%, бора — до 21%, калия — до 15%, сульфат иона — до 28%, кальция — до 16%. Наименьшую величину (табл. II.1) оно имеет для хлоридных ионов (до 1,5%) **.

Межлабораторная ошибка воспроизводимости проявляется также в величине дисперсии аналитических результатов, полученных разными исследователями. Например, при статистическом со-

---

* Такое распределение концентраций свойственно количественным методам анализа, когда результаты многократных определений одной и той же величины представляют собой практически непрерывную совокупность случайных величин.

** Ниже, чтобы избежать влияния трудно учитываемой межлабораторной ошибки анализов, используются только данные исследовательской группы Океанографического института в Вудс-Холле (E. T. Manheim, F. L. Sayles, K. M. Chan, D. Kerr, W. Sunda).

Таблица II.1

Химический состав поровых вод, отпрессованных из одних и тех же интервалов керна донных осадков, по данным разных исследователей

Номера скважин	Глубина, м	Макрокомпоненты, г/кг						Микрокомпоненты, мг/кг				Источник
		Na	K	Ca	Mg	Cl	SO_4	Li	B	Sr	Br	
34	25	10,7	0,45	0,39	1,23	19,6	(1,8)	0,21	4,0	7,3	68	[1]*
	25	11,3	—	0,39	1.19	19,6	2,49	0,17	—	7,1	49	[2]**
34	173	10,9	0,37	0,46	0,95	19,5	1,26	0,68	3,0	8,4	69	[1]
	173	10,7	0,36	0,55	0,96	19,7	1,72	0,41	3,8	8,7	64	[2]
40	125	11,0	0,41	0,37	1,28	19,6	2,70	0,18	4,0	6,9	68	[1]
	125	10,9	0,48	0,39	1,30	19,9	2,64	0,16	4,9	6,8	62	[2]
42	31	11,3	0,44	0,40	1,27	19,7	2,19	0,18	5	7,3	67	[1]
	31	10,4	0 47	0,45	1,31	19,9	2,76	0,17	5,6	7,1	71	[2]

[2] * Sayles, Manheim, Chan [206, *vol.* IV].
[1] ** Presley, Kaplan [206, *vol.* IV].

поставлении данных О. В. Шишкиной [148] и Сивера [257] по хлорности поровых вод глубоководных осадков обнаруживается более значительное ее варьирование, хотя следовало бы ожидать обратное (см. ниже).

После этих предварительных замечаний обратимся к рассмотрению фактических данных. В табл. II.2 приведены выборочные результаты химического изучения поровых вод донных осадков Карибского моря, а также Атлантического и Тихого океанов. Эти сведения можно считать представительными для донных осадков открытых морей и океанов. В полном объеме результаты этого изучения, опубликованные в работе [206], сведены на графиках (рис. II.2), характеризующих зависимость концентрации десяти компонентов состава поровых вод от глубины ниже дна океана или моря. На эти графики не нанесены данные по донным осадкам Мексиканского залива, на состав поровых вод которых оказывают влияние соляные купола, широко распространенные в акватории залива. На каждом графике положение любой точки определяется глубиной отбора керна, из которого была отжата проба порового раствора (ось ординат), и отклонением эмпирической концентрации i-го компонента в пробе от среднеарифметической его концентрации, вычисленной для всей совокупности проб и принятой на каждом графике за начало отсчета по оси абсцисс. Среднеарифметическая величина концентрации выбрана в качестве начала отсчета потому, что она является наилучшей оценкой среднего значения величины в любой совокупности случайных величин независимо от закона их статистического распределения. На графиках черным треугольником показана также средняя концентрация каждого компонента в морской воде.

Изучая графики, можно сформулировать следующие выводы.

1. Средняя концентрация ионов хлора, кальция, натрия, калия, стронция, брома, бора и лития в поровых водах превышает их концентрацию в морской воде; средняя концентрация ионов магния и сульфата в поровых водах ниже их концентрации в морской воде. Это означает, что в тенденции наблюдается некоторое обогащение поровых вод большинством ионов и обеднение их магнием и сульфатными ионами.

2. Точки располагаются более или менее симметрично относительно нулевой линии на всех глубинах только на графиках, иллюстрирующих распределение концентрации ионов хлора и натрия. Концентрация ионов кальция и лития с глубиной возрастает, а магния, калия и сульфатов убывает. Зависимость концентрации брома, стронция и бора от глубины выражена, если судить о ней по всей совокупности точек, неотчетливо, но улавливается по точкам, относящимся к отдельным профилям. Например, концентрация стронция в поровых водах донных осадков, взятых по профилям 4 и 5, с глубиной возрастает, а по профилю 3 несколько убывает или остается постоянной.

Поскольку глубина залегания осадка соответствует его геологическому возрасту, то можно сделать вывод, что в поровых водах морских глубоководных осадков только концентрация ионов хлора и натрия не зависит от времени образования осадка. Концентрация остальных ионов в ходе времени меняется в сторону увеличения или уменьшения.

Обсудим сделанные выводы. Обратим внимание (см. рис. II.2), что отклонение средней концентрации ионов в поровых водах от их концентрации в морской воде существенно отличается у разных ионов. Выразим величину этого отклонения количественно, воспользовавшись формулой

$$\Delta\bar{c}_i = \frac{\bar{c}_i - \bar{c}_{i0}}{\bar{c}_{i0}} 100, \qquad \text{(II. 1)}$$

где $\Delta\bar{c}_i$ — величины отклонения, в %;

$\bar{c}_i$ — средняя концентрация ионов i-го вида в поровых водах;

$\bar{c}_{i0}$ — то же, в морской воде.

Приведем следующие результаты вычислений по этой формуле.

Ионы	Na^+	Cl^-	K	B	Br^-	Ca	Sr	Li	Mg	SO_4
$\Delta\bar{c}_i$, %	+0,74	+0,83	+1,28	+3,1	+3,13	+27,0	+38,5	+90,6	−17,8	−25,7

Величина отклонения варьирует от долей процента до ~90%, т. е. в довольно широких пределах. Наличие очень небольших отклонений (менее процента или единицы процентов) позволяет судить о случайном характере их возникновения. Чтобы выяснить возможность последнего, воспользуемся методами математической

Таблица 11.2

Химический состав поровых вод глубоководных океанических осадков

Номер образца	Глубина ниже дна моря, м	Возраст осадков	Описание	Главные компоненты, г/кг											Микрокомпоненты (мг/кг)						
				Na	K	Ca	Mg	ΣK мгэк/кг	Cl	SO_4	$Al_к$ мгэкв/кг	HCO_3[а]	ΣA[б]	ΣA + K	Si[в]	Si[г]	Si[д]	Li	B	Sr	Br
Скв. 6 (30° 50,4′ с. ш., 67° 38,9′ з. д., глубина воды 5125 м, Бермудское поднятие), Cl донной воды=19,3[ж]																					
1—1	43	Плиоцен	Коричневая глина[е]	11,9	0,45	0,57	1,32		20,8	2,16		(0,4)		37,6							
2—2	154	Эоцен	Серовато-зеленая мягкая глина	10,6	0,36	0,90	1,12		19,6	2,76		(0,0)		35,3					3,0	21,0	
4—2	233	„	Диатомово-кокколитовый ил	10,9	0,46	0,91	1,13		19,8	3,3		(0,2)		36,3					1,3	31,0	
5—2	248	„	Глинистый мел	10,7	0,37	1,00	1,06		20,0	1,79		(0,7)		35,6					1,4	30,0	
Скв. 10 (32° 51,7′ с. ш., 52° 12,9′ з. д., глубина воды 4697 м, Северная часть Атлантического океана)[з]																					
1—1	30	Плиоцен	Палево-коричневый кокколитовый ил	11,2	0,47	0,45	1,23	626	19,9	2,60	0,16	618	36,1				0,23	11	11,8	
2—4	47	Миоцен	Желто-коричневый цеолитовый кокколитовый ил	10,7	0,44	0,47	1,21	603	19,4	2,59	2,91	0,18	603	35,0				0,36	10	11,5	
3—2	53	Олигоцен	Желто-коричневый цеолитовый кокколитовый ил	10,8	0,43	0,49	1,24	610	19,7	2,59	2,92	0,18	609	35,5				0,30	10	11,4	
5—2	77	„	Наноплактонный ил (кокколитовый)	10,9	0,42	0,51	1,26	615	19,9	2,59	—	(0,10)	(613)	35,7				0,17	9	8,4	
7—3	96	Верхний эоцен	Желто-коричневый цеолитовый кокколитово-меловой ил	10,3	0,46	0,49	1,14	576	18,5	2,49	—	(0,20)	(573)	33,5				0,38	9	12,9	
9—1	244	Нижний эоцен	Коричневый радиоляриево-нанопланктонный (кремнистый) ил	10,9	0,42	0,49	1,20	608	19,4	2,54	3,05	0,19	603	35,1				0,27	7	10,0	
10—4	297	Верхний мел	Светло-оливковый кокколитово-фораминиферовый ил	10,7	0,38	0,50	1,13	593	19,5	2,00	2,04	0,12	593	34,3				0,19	4	6,6	
11—3	385	То же	Светло-серый фораминиферово-нанопланктонный меловой ил	10,8	0,45	0,50	1,19	605	19,5	2,45	2,36	0,14	603	35,1				0,23	4	8,5	
15—2	423	„	Палево-коричневый фораминиферово-нанопланктонный меловой ил, цеолитовый	10,9	0,45	0,46	1,21	609	19,8	2,48	2,55	0,16	611	35,5				0,13	3	6,3	
17—3	440	„	Доломитизированный мергелистый ил	11,0	0,41	0,58	1,27	618	20,1	2,63	—	—	(620)	36,0				0,16	9	6,2	
18—2	445	„	Доломитизированный мергелистый ил, кокколитовый ил	10,7	0,40	0,39	1,31	603	19,3	2,58	—	(0,40)	(597)	35,1				0,17	7	5,9	
18—5	450	„	Доломитизированный фораминиферовый меловой ил	11,0	0,41	0,40	1,21	610	19,6	2,57	2,87	0,18	609	35,4				0,18	6	6,9	

Номер образца	Глубина ниже дна моря, м	Возраст осадков	Описание	Главные компоненты, г/кг											Микрокомпоненты (мг/кг)						
				Na	K	Ca	Mg	ΣK мгэк/кг	Cl	SO_4	Al_K мгэкв/кг	HCO_3^a	$\Sigma A^б$	ΣA + K	$Si^в$	$Si^г$	$Si^д$	Li	B	Sr	Br
Скв. 27 (15° 51,4′ ю. ш., 56° 52,8′ з. д., глубина воды 5251 м, Атлантический океан, абиссальная равнина)[ж]																					
2—3	147	Миоцен	Глина серая пылеватая и песчанистая с глауконитом и пиритом	10,9	0,23	0,83	1,04	607	19,1	1,66	2,77	0,17	576	33,2	14,0	5,3		0,40	5	9,3	
3—2	239	„	Глина оливковая, коричневая с глауконитом	10,7	0,21	0,99	0,99	601	19,3	1,07	4,31	0,26	571	32,8	15,0	3,2		0 47	4	12,0	68
4—1	246	„	Глина оливковая с глауконитом и пиритом	10,3	0,22	1,05	0,98	587	19,6	1,00	3,41	0,21	577	33,2	7,5	5,5		0,43	4	12,0	
5—2	374	Олигоцен	Глина серая, известковистая	10,7	0.20	1,21	0,83	549	20,2	0,46	1,48	0,09	580	33,7	6,7	—		0,39	4	17,0	
Скв. 30 (12° 52,9′ с. ш., 63° 23,0′ з. д., глубина воды 1218 м Карибское море, хребет Авесридж)[и]																					
2—4	67	Голоцен — плейстоцен	Зеленовато-серый глинистый ил	11,1	0,38	0,06	0,98	578	19,8	0,33	9,59	(0,58)	576	33,3	12,0	7,5		0,19	4	6,4	68
3—3	115	То же	То же	11,1	0,42	0,14	0,85	571	19,7	0.23	7,96	(0,49)	571	33,0	15,0	12,9		0,14	3	7,8	76
6—2	176	Плейстоцен	Глинистый алевролит	10,7	0,28	0,21	0,58	562	19,6	0,11	2,35	(0,14)	565	31,7	9,0			0,13	2	9,2	80
11—2	388	Миоцен ср.	То же	11,1	0,25	0,58	0,74	579	19,8	0,38	1,57	(0,09)	570	32,9	9,5			0,34	2	22,0	
13—1	403	То же	„	10,9	0,23	0,63	0,76	574	19,7	0,56	1,33	(0,08)	571	33,0	21,0	21,0		0,46	4	25,0	76
15—4	419	„	„	11,1	0,28	0,58	0,79	584	19,8	0,53	1,73	(0,11)	574	33,0	10,0	7,1	4,2	0,47	4	25,0	74
Скв. 34 (39° 28,2′ с. ш., 127° 16,5′ з. д., глубина воды 4322 м, Тихий океан, у побережья Северной Америки)[к]																					
1—4	25	Плейстоцен	Зеленовато-серая глина с вулканическим пеплом	10,7	0,45	0,39	1.23	597	19,6	(1,8)	8,1	(0,49)	(597)	34,6		20	14	0,21	4	7,3	68
3—5	82	В. плиоцен	Радиоляриевый ил	10,8	0,44	0,33	1,11	588	19,6	1,81	4,1	(0,25)	596	34,4		24	24	0,35	4	6,8	68
5—2	118	Н. плиоцен	Зеленовато-серый глинистый ил с пеплом, нарушенный образец	10,9	0,39	0,42	1,02	591	19,4	1,66	6,7	(0,41)	588	34,3		27	28	0,45	4	7,7	68
7—6	143	В. миоцен	То же	11,0	0.43	0,42	0,96	589	19,4	1,41	5,0	(0,31)	584	34,1		24	22	0,61	3	8,1	70
8—6	173	То же	„	10,9	0.37	0,46	0,95	584	19,5	1,26	7,1	(0,43)	582	33,0		25	28	0,68	3	8,4	69
9—5	209	Ср. миоцен	Радиоляриево-диатомовый глинистый ил	10,9	0,37	0,52	0,85	579	19,5	1,29	3,1	(0,18)	579	33,6		23	26	0,76	4	8,0	69
10—3	273	То же	Радиоляриевая глина	10,9	0,38	0.60	0,79	579	19,3	1,08	3,0	(0,18)	569	33,6		24	20	0,85	4	9,5	70
11—2	280	„	Зеленовато-серый глинистый ил с прослоями нанопланктонного ила	10,7	0,31	0,74	0,71	573	19,3	1,44	3,4	(0,21)	578	33,5		28	23	0,81	3	9,4	—
14—2	340	Н. миоцен	Зеленовато-серый цеолитный глинистый ил с доломитовыми ромбами	9,6	0,18	0,42	0,49	534	17,9	1,14	2,7	(0,17)	533	30,9		13	—	0,72	4	12,0	—

Номер образца	Глубина ниже дна моря, м	Возраст осадков	Описание	Главные компоненты, г/кг											Микрокомпоненты (мг/кг)						
				Na	K	Ca	Mg	ΣK мгэк/кг	Cl	SO_4	$Al_к$ мгэкв/кг	HCO_3[а]	ΣA[б]	ΣA + K	Si[в]	Si[г]	Si[д]	Li	B	Sr	Br
Скв. 42 (13° 50,6′ с. ш., 140° 11,3′ з. д., глубина воды 4848 м, Тихий океан, восточная часть, абиссальные холмы)[к]																					
1—3	4	В. олигоцен	Палево-оранжевый, коричневый радиоляриево-наноплаиктонный ил	10,9	0,46	0,39	1,26	609	19,4	2,62	2,53	(0,15)	604	35,2		20	22	0,21	5	7,0	67
4—3	31	Н. олигоцен	То же	11,3	0,44	0,40	1,27	627	19,7	2,19	(2,8)	(0,17)	(627)	35,4		26	27	0,18	5	7,3	67
6—4	51	В. эоцен	То же, марганцевые конкреции	11,3	0,42	0,43	1,25	627	19,6	2,58	2,87	(0,17)	609	35,7		24	26	0,18	4	7,9	67
8—5	71	Ср. эоцен	То же	(10,9)	0,41	0,43	1,26	(607)	19,5	2,51	2,97	(0,18)	607	35,3		27	27	0,16	5	7,7	68
10—3	86	То же	»	11,0	0,40	0,45	1,27	(613)	19,6	2,58	5,16	(0,31)	613	35,6		28	27	0,13	5	7,5	68
Морская вода (стандартная)				10,8	0,39	0,41	1,29		19,4	2,71		(0,14)		35,0		10	10	0,18	4,6	8,0	66

Примечания: а) концентрация HCO_3 заключена в скобки, когда она вычислена по общей щелочности; б) в сумму анионов входят концентрации Cl, SO_4 и HCO_3; в скобках — неполная сумма анионов; в, г) концентрация Si определена на борту корабля спектроскопически и колориметрически соответственно; д) концентрация Si определена колориметрически в лаборатории; е) образец до отпрессовывания мог потерять часть влаги на испарение; ж) данные *Manheim, Sayles* [229]; з) данные *Chan, Manheim* [172]; н) данные *Sayles, Manheim, Chan* [253]; к) данные *Manheim, Chan, Sayles* [231].

статистики. На рис. II.3 показаны гистограммы распределения концентрации десяти ионов в поровых водах, а в табл. II.3 статистические параметры этих распределений.

Исходя из формы гистограмм, можно выделить три типа распределений: симметричные (тип I) — распределения ионов хлора, натрия и брома; асимметричные с положительной косостью (II тип) — распределения ионов лития, бора, кальция, стронция; асимметричные с отрицательной косостью (III тип) — распределения ионов сульфата, калия и магния. Геохимический смысл трех названных типов распределения концентрации химических элементов в природных водах установлен в работе [114], основные положения которой будут использованы ниже.

Малые значения коэффициентов вариации для ионов хлора, натрия и брома указывают на то, что математической моделью их распределений является, по-видимому, функция нормального распределения. Проверим эту гипотезу посредством статистического критерия согласия χ^2 (хи — квадрат). Перед проверкой отбросим одиночные частоты при крайних значениях концентрации (см. рис. II.3), так как они обусловлены, по-видимому, не геохимическими процессами, а методическими погрешностями. На это указывает незакономерное положение проб с максимальными или минимальными концентрациями в разрезе донных осадков. Например, кон-

Таблица II.3

Статистические параметры распределений концентраций ионов в поровых водах глубоководных морских осадков

Параметры	Na*	Cl*	K*	B**	Br**	Ca*	Sr**	Li**	Mg*	SO_4
n	130	130	130	127	64	130	128	117	127	129
c_{max}	11,9	21,2	0,80	11	80	1,57	51	1,70	1,36	3,30
c_{min}	9,6	17,9	0,15	1,3	65	0,06	4	0,05	0,22	0,06
$\bar{c}$	10,88	19,56	0,395	4,74	68,06	0,52	11,07	0,34	1,09	2,01
c_{Mo}	10,99	19,6	0,42	3,32	67,14	0,42	7,33	0,20	1,20	2,52
$\bar{c}_{Me}$	10,92	19,6	0,41	3,38	67,35	0,46	8,45	0,23	1,16	2,78
s	0,30	0,39	0,095	2,09	2,84	0,19	5,48	0,20	0,22	0,77
v	2,76	1,99	24,4	44,2	4,17	36	49,6	66,2	19,7	38,5

* Концентрация в г/кг;
** Концентрация в мг/кг;
n — число анализов;
c_{max} и c_{min} — концентрации максимальная и минимальная;
$\bar{c}$, c_{Mo}, c_{Me} — концентрации: средняя, модальная, медианная;
s — стандартное отклонение;
v — коэффициент вариации (в %).

центрация ионов хлора, равная 20,1 г/кг, в пробе, взятой на глубине 440 м (скв. 10), не увязывается с пробами, взятыми на глубинах 423 и 445 м (см. табл. II.2). Концентрация ионов натрия на глубине 43 м (скв. 6, табл. II.2) не увязывается с его концентрацией на больших глубинах. Вероятная ошибочность крайних одиночных значений концентрации особенно наглядно проявляется при статистическом сопоставлении данных по хлорности поровых вод глубоководных осадков (рис. II.4). За нулевое значение хлорности принята хлорность придонной морской воды, которая варьирует на разных станциях от 18,40 до 19,34 г/кг. Очевидно, что амплитуда рассеяния точек относительно нулевой линии хлорности на рис. (II.4, *а*) значительно меньше, чем на рис. (II.4, *б*). Этот факт нельзя объяснить природным варьированием хлорности, поскольку на рис. (II.4, *а*) приведены данные по нескольким морям

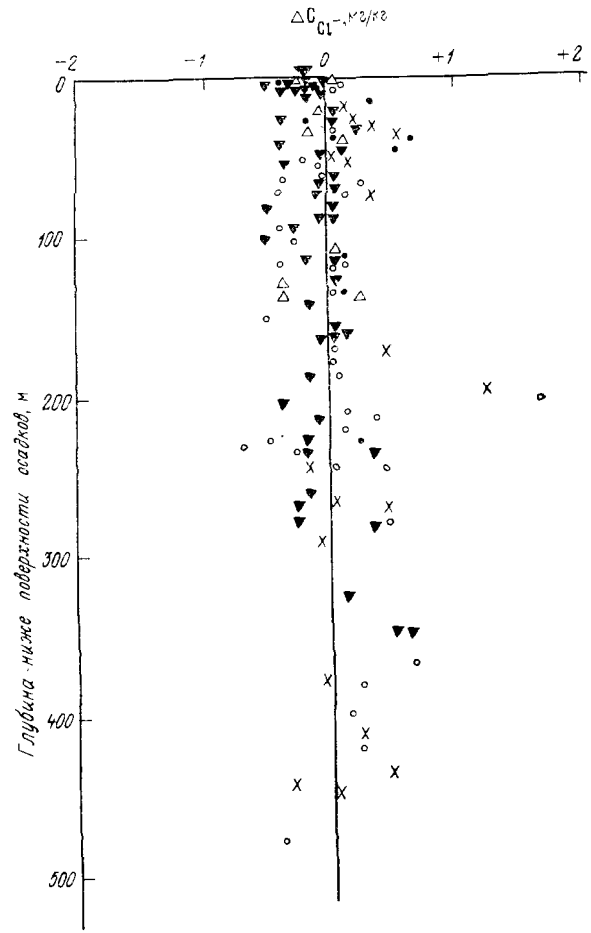
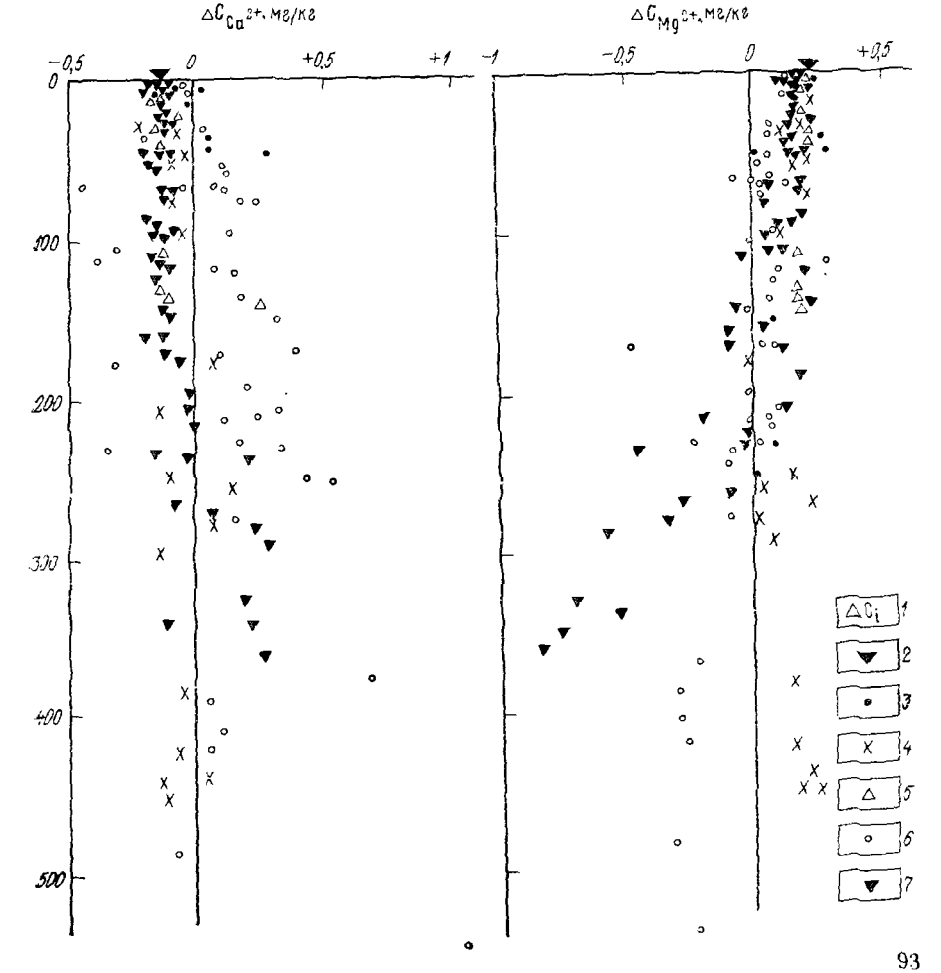


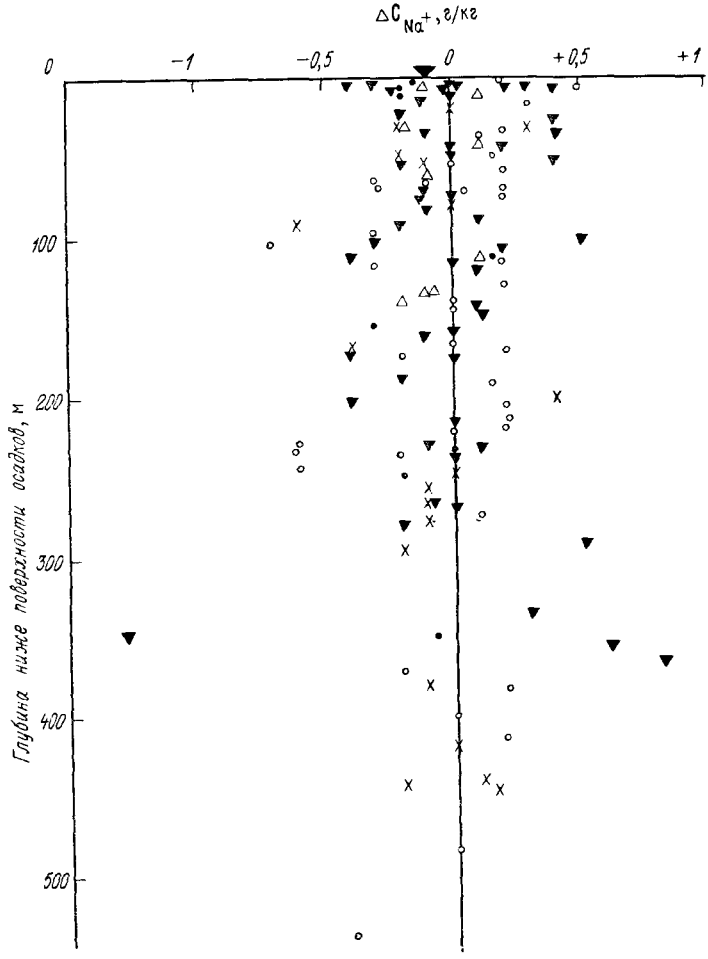
Рис. II.2. Зависимость концентрации ионов в поровых водах глубоководных осадков от глубины ниже океанического (морского) дна:

1 — Отклонение эмпирической концентрации иона от средней его концентрации в поровых водах; *2* — средняя концентрация иона в океанической воде; *3*—*7* — разрезы Гломар Челленджера: *3* — первый, скважины №№ 1—7; *4* — второй, скважины №№ 8—12; *5* — третий, скважины №№ 13—22; *6* — четвертый, скважины №№ 23—31 и *7* — пятый, скважины №№ 32—43

и океанам (вероятность геохимической неоднородности хлорности в этом случае максимальна), а на рис. (II.4 *б*) — только по Атлантическому океану. На это же указывают данные О. В. Шишкиной по Атлантическому океану, рассеяние которых очень мало по сравнению с данными Р. Сивера и др. Следовательно, причину появления крайних значений хлорности следует искать в методических погрешностях, всегда неизбежных, но наиболее резко проявившихся в данном случае в исследованиях Р. Сивера. На это же указывает значительная межлабораторная ошибка воспроизводимости данных химического изучения поровых вод, охарактеризованная выше.

Отбросим при проверке гипотезы нормального распределения ионов хлора, натрия и брома четыре, одно и восемь крайних значений их концентрации соответственно. Тогда вероятность p того,

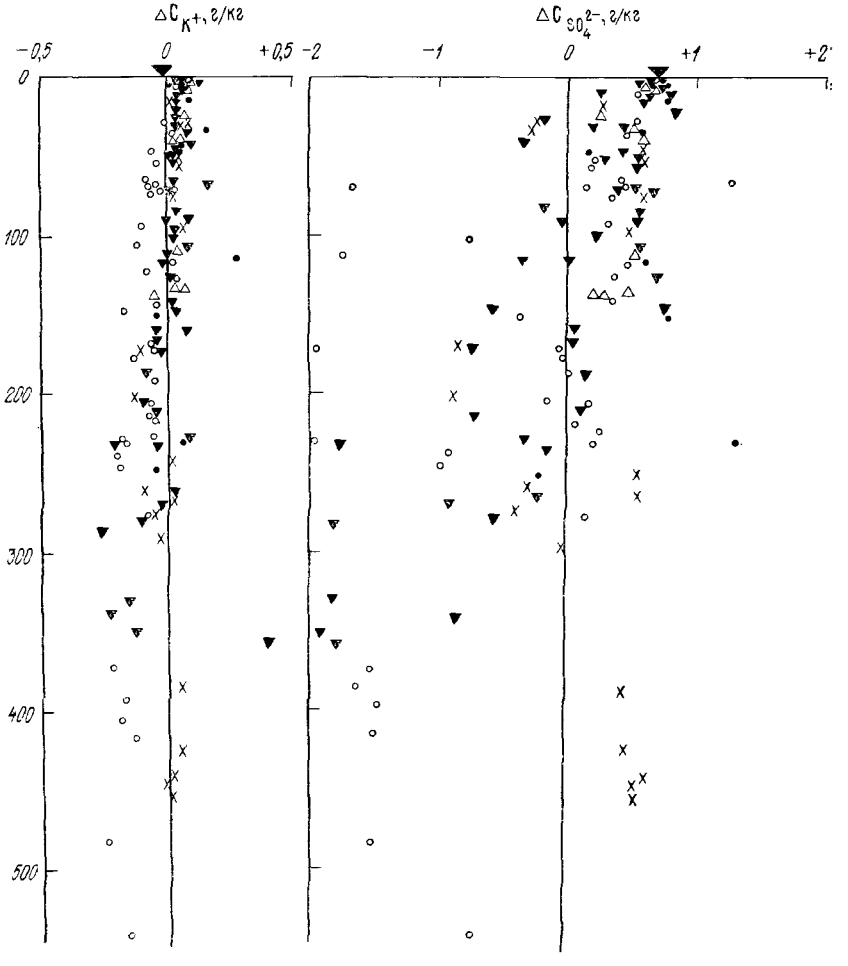




что теоретическая величина χ^2_f больше эмпирической величины при числе степеней свободы f будет равна:

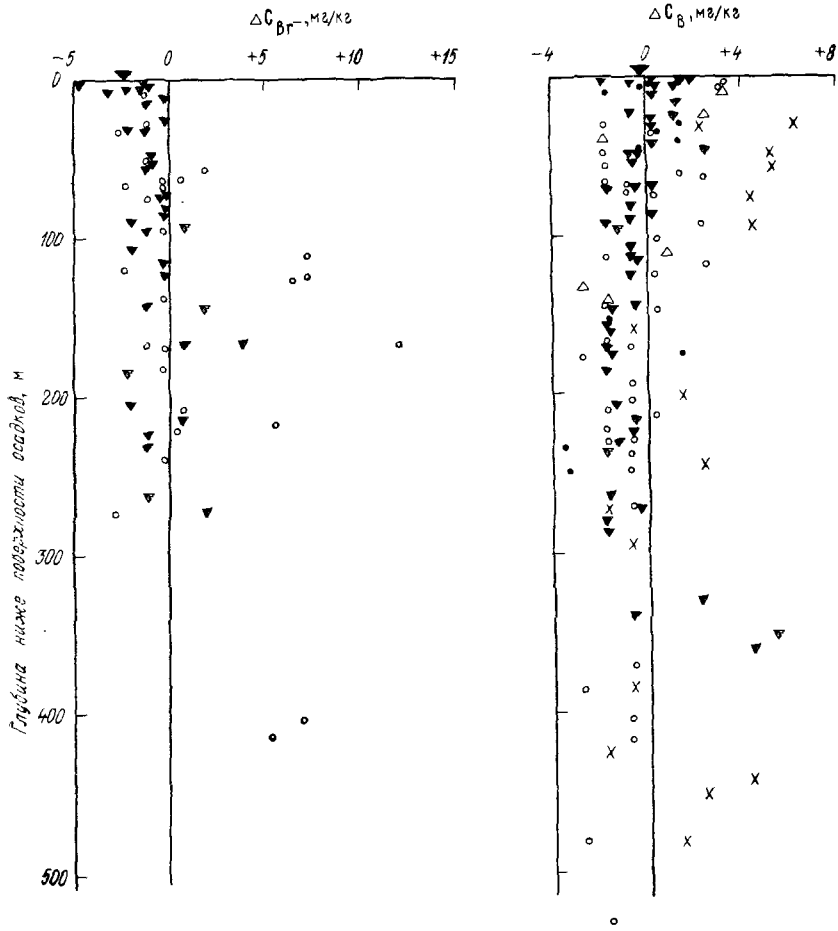
для ионов хлора $p(\chi^2_{f=4} > \chi_э^2 = 5{,}47) > 0{,}20$;
для ионов брома $p(\chi^2_{f=2} > \chi_э^2 = 2{,}675) > 0{,}20$;
для ионов натрия $p(\chi^2_{f=4} > \chi_э^2 = 6{,}05) > 0{,}10$.

Следовательно, расхождения между эмпирическими частотами и теоретически ожидаемыми частотами носят во всех трех случаях случайный характер. Это означает, что для математического описания статистических распределений ионов хлора, брома и натрия можно обоснованно использовать функцию нормального распределения. Для описания распределений всех остальных ионов (рас-



пределение II и III типов) эта функция уже не пригодна, так как расхождения между эмпирическими и теоретическими ожидаемыми частотами уже не являются случайными, а вызваны влиянием некоторого систематического фактора.

Это обстоятельство не исключает возможность использования для решения сформулированной выше задачи статистического критерия t Стьюдента, так как для всех ионов имеется значительное количество эмпирических данных. Нас интересует, не являются ли небольшие отклонения средних концентраций ионов в поровых водах (особенно ионов хлора, натрия, калия, бора, брома) от средней их концентрации в морской воде случайными? На языке математической статистики это означает, что нужно проверить



нулевую гипотезу H_0 и альтернативную ей гипотезу H_a при следующей их формулировке:

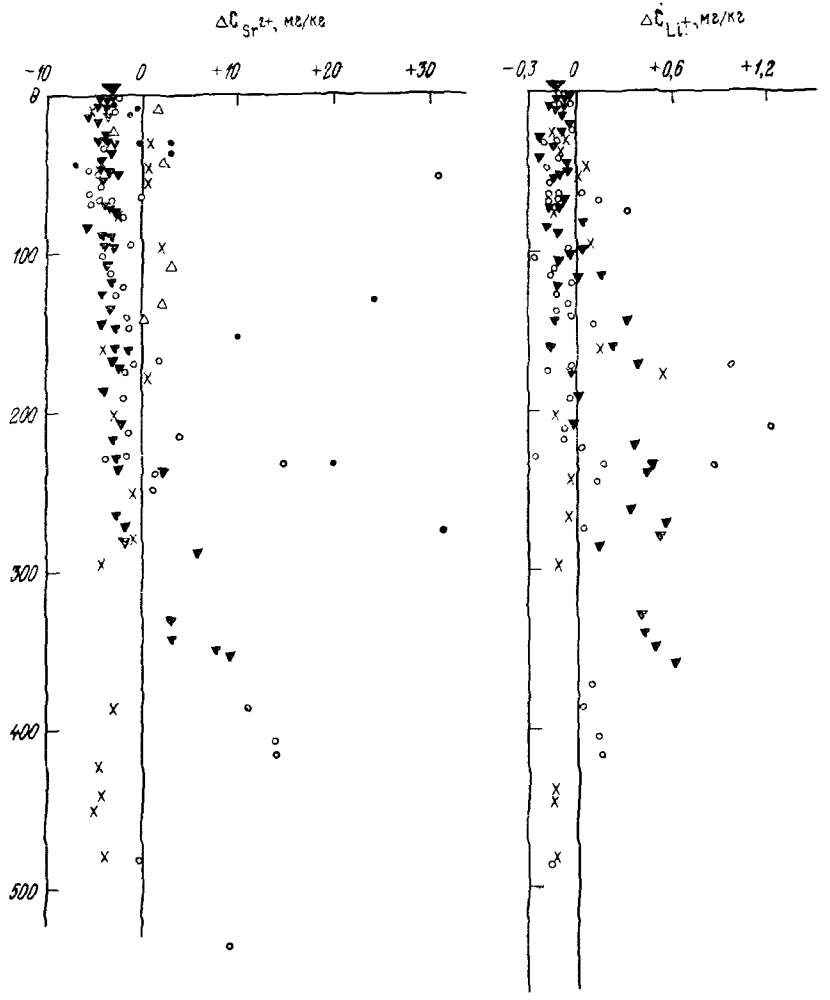
а) для ионов хлора, натрия, брома, лития, калия, кальция, брома и стронция

$$H_0 : \bar{c}_i = \bar{c}_{i0}; \quad H_a : \bar{c}_i > \bar{c}_{i0},$$

б) для ионов магния и сульфата

$$H_0 : \bar{c}_i = \bar{c}_{i0}; \quad H_a : \bar{c}_i < \bar{c}_{i0},$$

где $\overline{c_i}$ — средняя концентрация ионов i-го вида в поровых водах; $\bar{c}_{i0}$ — средняя их концентрация в морской воде.



Последнюю величину мы принимаем за среднюю генеральной совокупности. Это позволяет вычислить статистику t по формуле

$$t = \frac{(\bar{c}_i - \bar{c}_{i0})\sqrt{n}}{s}. \qquad (II.2)$$

Для ионов, перечисленных в группе «а», гипотеза H_0 отвергается, если $t > t_{0,05\,(n-1)}$, где $t_{0,05\,(n-1)}$ — теоретическое значение t при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы $f = n-1$ (определяется по таблицам). Гипотеза H_0 принимается, если $t < t_{0,05\,(n-1)}$. Для ионов магния и сульфата H_0 принимается, если $t > t_{0,05\,(n-1)}$ и отвергается, если $t < t_{0,05\,(n-1)}$. Если гипотеза H_0 отвергается, то принимается альтернативная гипотеза H_a [74].

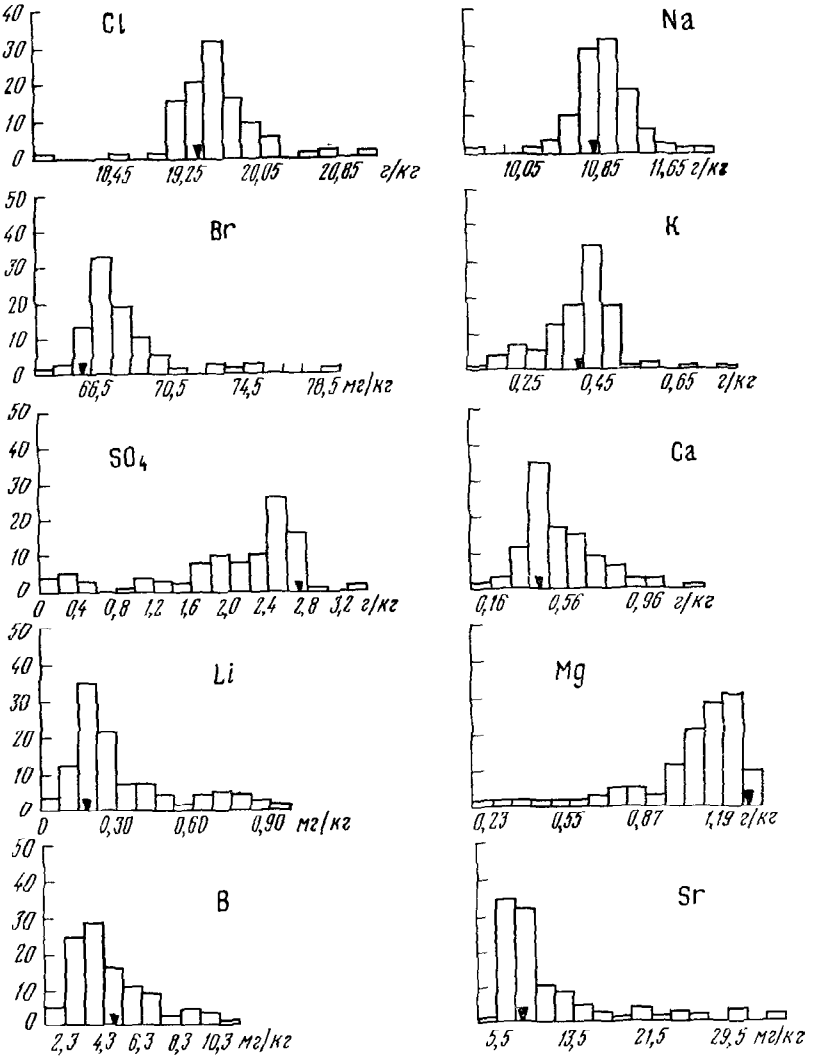


Рис. II. 3. Гистограммы распределения концентрации ионов в поровых водах глубоководных осадков:

ось абсцисс — концентрация иона в поровых водах; ось ординат — частота встречаемости, %; значок треугольника — концентрация иона в океанической воде

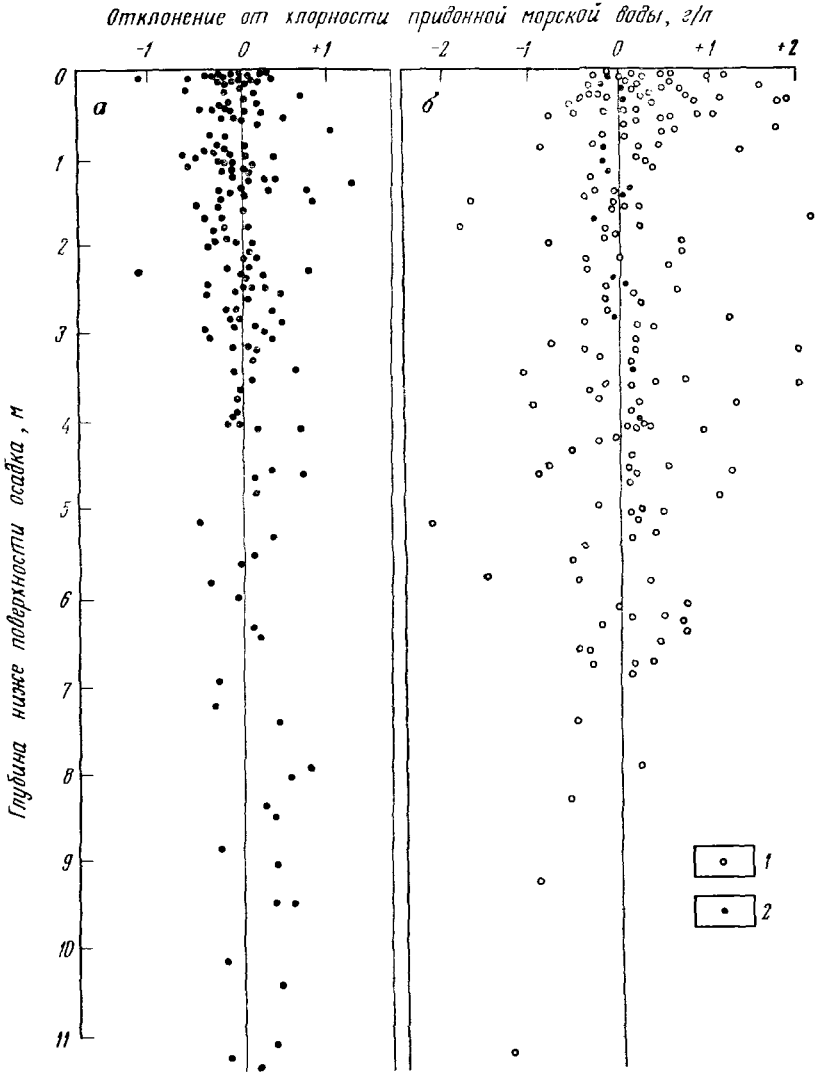


Рис. II.4. Распределение концентрации ионов хлора в поровых водах глубоководных осадков в зависимости от глубины ниже дна океана или моря:

а — по Тихому, Индийскому и Атлантическому океанам, а также по Беринговому и Охотскому морям; *б* — по Атлантическому океану

1 — По данным Сивера и др. [257]; *2* — по данным О. В. Шишкиной и В. С. Быковой [148]

Подставляя в уравнение (II.2) значения $\overline{c_i}$ и s из табл. II.3 и $\overline{c_{i0}}$ из табл. II.2, получаем

для ионов	хлора	$(t = 4{,}9) > (t_{0,\,05;\,129} = 1{,}658)$,	H_0 отвергается;
„ „	натрия	$(t = 3{,}02) > (t_{0,\,05;\,129} = 1{,}658)$,	То же
„ „	брома	$(t = 12{,}3) > (t_{0,\,05;\,63} = 1{,}670)$,	„
„ „	лития	$(t = 6.56) > (t_{0,\,05;\,110} = 1{,}658)$,	„
„ „	калия	$(t = 0{,}6) < (t_{0,\,05;\,129} = 1{,}658)$,	H_0 принимается;
„ „	бора	$(t = 0{,}76) < (t_{0,\,05;\,126} = 1{,}658)$,	То же
„ „	кальция	$(t = 6{,}5) > (t_{0,\,05;\,129} = 1{,}658)$,	H_0 отвергается;
„ „	стронция	$(t = 6{,}33) > (t_{0,\,05;\,129} = 1{,}658)$,	То же
„ „	магния	$(t = 10{,}25) < (t_{0,\,05;\,126} = 1{,}658)$,	„
„ „	сульфата	$(t = 10{,}34) < (t_{0,\,05;\,128} = 1{,}658)$,	„

Из этих данных следует, что случайное отклонение средней концентрации ионов i-го вида в поровых водах от их средней концентрации в морской воде может иметь место только в отношении ионов калия и бора, а в остальных случаях оно носит неслучайный характер. Однако вывод в отношении ионов калия вызывает сомнения, так как он может быть следствием их распределения в зависимости от глубины: на глубинах до ~ 160 м концентрация ионов калия заведомо превышает их концентрацию в морской воде, а на глубинах свыше 160 м, наоборот, концентрация этих ионов в морской воде выше, чем в поровых водах (см. рис. II.2). Принимая это во внимание, вычислим для ионов калия статистику t раздельно для глубин 0—160 м и более 160 м. Получим соответственно

$$(t_{0-160} = 5{,}56) > (t_{0,\,05;\,79} = 1{,}67),\ H_0 \text{ отвергается;}$$
$$(t_{>160} = -6{,}16) < (t_{0,\,05;\,49} = -2{,}01),\ H_0 \text{ отвергается.}$$

Следовательно, и в этом случае отклонение средней концентрации ионов калия в поровых водах на глубинах менее и более 160 м неслучайно отличается от средней их концентрации в морской воде.

Хлорность поровых вод донных осадков, вскрытых скважиной, пробуренной по проекту *Mohole*, закономерным изменениям при увеличении глубины не подвержена [123]. Средняя величина хлорности поровых вод, извлеченных из осадков центрифугированием [248] и отпрессовыванием [257], составляет соответственно 19,42 и 20,34 г/кг. Центрифугирование осадков производилось при 0° С, а отпрессовывание — при комнатной температуре. Возможно, что различие хлорности является следствием влияния температуры, так как последняя представляет собой один из наиболее значительных факторов физико-химических процессов. Экспериментальное подтверждение этого предположения мы находим в работах Дж. Л. Бишофа [164], П. С. Мангелсдорфа [226] и К. А. Фаннинга

[188]. На рис. II.5 показаны данные химического изучения поровых вод, отпрессованных при температуре 5 и 22,5° С из донных осадков, температура которых *in situ* была равна 5° С [164]. Влияние температуры сказывается отчетливо: повышение температуры обусловило значительное увеличение в отпрессованных поровых водах концентрации ионов калия и хлора (+13,3% и +1,39% соответственно) и уменьшение концентрации ионов магния и кальция (—2,48 и —4,87% соответственно). Увеличение концентрации ионов калия и хлора превышает величину отклонения средней их концентрации в поровых водах от концентрации в морской воде (+1,28 и +0,83% соответственно). Уменьшение концентрации ионов магния значительно ниже понижения средней их концентрации в поровых водах по сравнению с морской водой (—17,8%). Эксперименты Мангелсдорфа с монтмориллонитовой пастой, находящейся в сорбционном равновесии с морской водой при температуре 21 и 9°, привели к аналогичным выводам в отношении влияния температуры экспериментов на концентрацию ионов калия и кальция; они показали также, что повышение температуры увеличивает концентрацию ионов натрия в жидкой фазе.

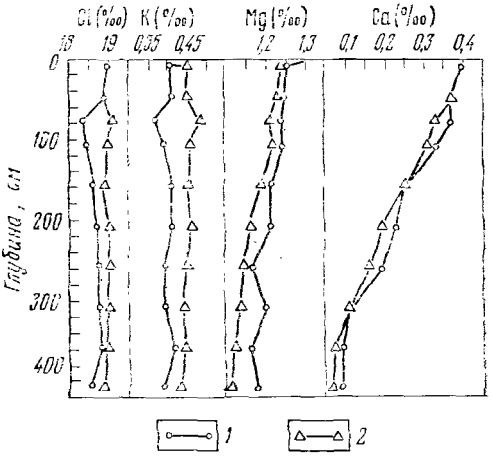


Рис. II.5. Зависимость концентрации ионов хлора, калия, магния и кальция в поровых водах глинистых осадков Тихого океана (бассейн Сан-Педро) от глубины ниже поверхности осадка. Глубина воды 850 м (по данным Bischoff и др. [164]).

Образцы отпрессовывались:
1 — при 5° С, т. е. при температуре осадков *in situ*; 2 — при 22,5° С через час после внесения их в лабораторию

По экспериментальным данным Фаннинга [188], содержание кремнекислоты в поровых водах, отпрессованных из фораминиферового ила при температуре 21—23° С, на 40—67% [в среднем на 51%] превышает ее содержание в поровых водах, отпрессованных из того же ила при температуре 0—3° С.

Следовательно, отклонение средней концентрации ионов *i*-го вида в поровых водах от их средней концентрации в морской воде можно объяснить полностью или частично отклонением температуры, при которой отпрессовывались морские осадки, от их температуры *in situ*. В отношении таких ионов, как ионы хлора, натрия и брома, концентрация которых от глубины не зависит, а статистические их распределения описываются функцией нормального распределения, вполне правомерно считать, что отклонение

их средней концентрации в поровых водах от концентрации в морской воде полностью обусловлено влиянием температуры *. В отношении других ионов это влияние также должно сказываться, но количественно, по-видимому, подчинено другим эффектам. Концентрации этих ионов находятся в зависимости от глубины, а статистические их распределения относятся ко второму и третьему видам.

Термо- и бародиффузия

Чтобы приблизиться к пониманию природы этих эффектов, проанализируем основное уравнение конвективно-диффузионного массо-переноса (I.3), в котором фактически учтены все физические поля, определяющие изменение концентрации ионов i-го вида в водной фазе донных морских осадков. Задача по-существу сводится к оценке вклада каждого члена уравнения (I.3) в изменение концентрации i-ых ионов в пространстве и времени.

Начнем с оценки вероятной роли термодиффузионного массопереноса, возникающего в жидкостях и газах под влиянием градиента температуры. Оценку выполним для основного компонента состава морской воды, хлористого натрия, на основе методики, изложенной в нашей работе [123]. В соответствии с последней максимальную величину термодиффузионного разделения i-го компонента в слое осадков мощностью h можно определить по формуле

$$\Delta x_i = -x_1 x_2 s_T T_m \ln T_2/T_1, \qquad (II.3)$$

где Δx_i — разность концентрации i-го компонента между «горячей» и «холодной» границами слоя осадков (в мольных долях);

x_1 и x_2 — концентрация i-го вещества и растворителя соответственно (обе в мольных долях);

s_T — коэффициент Соре, равный в бинарном растворе хлористого натрия $0{,}85 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$;

T_m — средняя температура в слое осадков;

T_2 и T_1 — наибольшая и наименьшая температура в слое осадков.

Уподобим морскую воду бинарному раствору хлористого натрия, т. е. будем считать, что другие компоненты состава морской воды на термодиффузионный перенос хлористого натрия влиять не будут. В этом случае $x_1 = x_{NaCl} = 0{,}0076$; $x_2 = x_{H_2O} = 0{,}9924$.

* Изучение распределения изотопов углерода в донных океанических осадках показало, что в экваториальной части Тихого океана олигоценовые осадки формировались при 10° С. В миоцене температура на дне не превышала 7° а в плиоцене 2°. В настоящее время температура осадков в этой части океана также равна 2° С. Направленное изменение температуры (в сторону снижения) должно было сопровождаться выделением некоторых элементов из твердой фазы в поровые воды (хлор, калий и др.) или, наоборот, поглощением их твердой фазой из поровых вод (магний, кальций и др.). По имеющимся данным, оценить геохимический эффект такой миграции элементов не представляется возможным [131].

Температура в слое глубоководных осадков увеличивается менее чем на 0,01° С при увеличении глубины на 100 м. Температура T_1 на границе раздела морская вода — осадок имеет величину порядка 2° С. Если принять $h=100$ м, то на этой глубине температура $T_2=2{,}01°$ С, а средняя температура осадка $T_m=2{,}005°$ С. Подставляя все эти числа в уравнение (II.3), получим: $\Delta x_{NaCl}=-6{,}08\cdot10^{-9}$ мольных долей или иначе $-1{,}8\cdot10^{-3}$ мг/л.

Знак минус указывает на то, что хлористый натрий перемещается снизу вверх. Очевидно, что максимальная величина термодиффузионного обогащения пренебрежимо мала даже в случае хлористого натрия. Для других компонентов состава морской воды эта величина еще меньше, следовательно, процессы термодиффузионного массопереноса не могут играть сколько-нибудь значительную роль в геохимической истории седиментационных вод на первой стадии их развития.

Бародиффузионное разделение i-го вещества под влиянием геогравитационного поля в слое осадков мощностью h можно определить посредством уравнения [123]

$$c_h = c_0 \exp\left[\frac{gh}{8{,}314\cdot10^7 T}\left(m - \frac{v_1}{v_2}M\right)\right], \qquad \text{(II. 4)}$$

где c_n и c_0 — концентрация i-го вещества на глубине h и $h=0$ соответственно;

m и M — молекулярный вес i-го вещества и растворителя соответственно;

v_1 и v_2 — парциальный молярный объем i-го вещества и растворителя соответственно.

Принимая за i-ый компонент морской воды растворенный в ней хлористый натрий, имеем

$m_{NaCl}=56{,}448$, $M=18{,}016$, $v_{NaCl}=0{,}3109$ см³/г, $v_{H_2O}=1{,}0025$ см³/г.

Для температуры $t=2°$ С (275° К) и $h=100$ м, подставляя приведенные выше числовые значения в уравнение (II.4), получим

$$\frac{c_h}{c_0} = 1{,}022.$$

Концентрация хлористого натрия при увеличении глубины на 100 м повышается за счет бародиффузии примерно на 2%, что составляет для морской воды величину около 0,5 г/кг. Следовательно, на глубине 500 м концентрация хлористого натрия должна возрасти почти на 2,7 г/кг, а концентрация ионов хлора и натрия на 1,63 и 1,05 г/кг соответственно. Поскольку бародиффузионное разделение вещества зависит от его молекулярного веса, для некоторых компонентов морской воды можно ожидать более значительную, до 3—5%, величину разделения. К числу таких компонентов должны относиться соли стронция, кальция, магния, брома и сульфатные. По формуле (II.4) нетрудно вычислить, что на глубине

500 м увеличение их концентрации по сравнению со средней концентрацией в морской воде должно составить: Sr до 4,8 мг/кг, Ca до 0,50 г/кг, Mg до 1,59 г/кг, Br до 88 мг/кг, SO_4 до 4,0 г/кг *. Обращаясь к рис. II.1 мы обнаруживаем, что: 1) концентрация ионов натрия, хлора и брома с глубиной практически не изменяется; 2) концентрация ионов магния и сульфата с глубиной уменьшается, а не возрастает; 3) концентрация ионов стронция и кальция с глубиной возрастает, но до более высоких концентраций, чем теоретически ожидаемые. Следовательно, бародиффузионное разделение компонентов поровых вод морских отложений в явной форме не выражено и не может поэтому рассматриваться как причина наблюдаемого распределения ионов в вертикальном разрезе донных морских осадков.

Обстановка нахождения донных осадков (длительность времени, отсутствие конвективных процессов) благоприятна для проявления бародиффузионных процессов. Отсутствие их следов является, по-видимому, следствием интенсивных процессов массообмена между жидкой и твердой фазами, обусловливающих доминирующее значение концентрационной диффузии

Конвективные процессы

Обратимся к рассмотрению роли конвективного члена уравнения (I.3). Латеральное распространение донных морских осадков очень велико по сравнению с их мощностью, а залегают они практически горизонтально. По этой причине горизонтальные градиенты давления, обусловленного геогравитационным полем, отсутствуют в них, и водная их фаза может перемещаться лишь по вертикали, снизу вверх. Причинно это движение водной фазы связано с геостатическим уплотнением осадков, которое сопровождается снижением массоемкости их порового пространства. Представление о последнем дают кривые изменения естественной влажности осадков в зависимости от глубины ниже дна моря (рис. II.6), вычерченные для наиболее глубоких скважин. Сравнение кривых по скважинам I и 9 показывает, что снижение массоемкости осадков осуществляется с разной скоростью и происходит по несколько различающимся законам, хотя скорость образования осадков в том и в другом случае почти одна и та же: в плиоцене она была равна 3,6 см/1000 лет (скв. 9), 2,6 см/1000 лет (скв. 1) и 0,8 см/1000 лет (скв. 10).

Силой, обусловливающей уплотнение, является эффективное нормальное давление, которое по экспериментальным и теоретическим исследованиям одномерной консолидации водонасыщенных

---

* По данным П. С. Мангелсдорфа и др. [227], бародиффузионное разделение компонентов морской воды примерно в два раза ниже, чем получаемое нами по уравнению (II.4).

однородных и изотропных грунтов, проведенным К. Терцаги, можно определить из уравнения [254]

$$p_э = p - p_п, \qquad (II.5)$$

где $p_э$ — эффективное нормальное давление;
p — общее нормальное давление;
$p_п$ — поровое давление.

В частности, последующие исследователи показали, что уравнение (II.5) справедливо в тех случаях, когда площадь контанта между частицами грунта мала, а сами частицы практически несжимаемы. Этим условиям вполне отвечают донные морские осадки, по крайней мере на первых стадиях их существования.

В соответствии с основным принципом гидростатики давление на верхней границе донных осадков

$$p_0 = p_а + \gamma_в H, \qquad (II.6)$$

где $p_а$ — атмосферное давление;
$\gamma_в$ — средний удельный вес морской воды;
H — глубина моря.

Если начало координат совместить с верхней границей осадков, а ось z направить вниз, то на глубине z ниже дна моря давление твердой фазы осадка будет

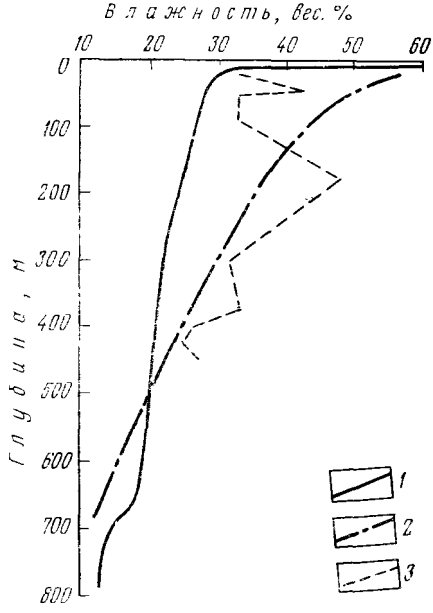


Рис. II.6. Изменение влажности глубоководных донных осадков с глубиной:
1 — скв. 1; *2* — скв. 9; *3* — скв. 10

$$p = p_0 + \gamma_т z, \qquad (II.7)$$

где $\gamma_т$ — средний удельный вес скелета осадков.

Поровое давление водной фазы на глубине z равно

$$p_п = p_0 + \gamma_в z, \qquad (II.8)$$

так как из-за малой скорости накопления донных осадков (единицы или доли сантиметра за 1000 лет) при любой фильтрационной проницаемости последних распределение давления в водной их фазе должно соответствовать равновесному, которое описывается уравнением (II.8).

Из уравнений (II.5), (II.7) и (II.8) следует, что эффективное давление на глубине z равно

$$p_э = (\gamma_т - \gamma_в) z. \qquad (II.9)$$

Таким образом, уплотнение донных осадков происходит под влиянием их веса и почти не зависит от глубины моря, так как в изотермических условиях плотность морской воды с глубиной возрастает незначительно из-за малой ее сжимаемости. Например, средний коэффициент сжимаемости морской воды $\varkappa$ * (соленость 34,85 г/кг, температура 5° С) равен при давлении 1 кгс/см^2 $4{,}351 \cdot 10^{-5}$, при давлении 200 кгс/см^2 $4{,}388 \cdot 10^{-5}$, а при давлении 1000 кгс/см^2 $3{,}916 \cdot 10^{-5}$ бар$^{-1}$ [263].

Уплотнение заключается в изменении взаимного расположения частиц твердой фазы, которое сопровождается соответствующим изменением порового давления. Поэтому, как показал Терцаги, математической моделью консолидации грунтов в случаях, когда сохраняет свою силу закон фильтрации Дарси в первом приближении, является уравнение [51, 254]

$$\frac{\partial p_п}{\partial \tau} = C_v \frac{\partial^2 p_п}{\partial z^2}, \qquad (II.10)$$

где C_v — коэффициент скорости уплотнения.

Величина этого коэффициента определяется из соотношения

$$C_v = \frac{k}{\gamma_в m_v}, \qquad (II.11)$$

где k — коэффициент фильтрации;

$\gamma_в$ — удельный вес водной фазы;

m_v — коэффициент уплотнения, который связан с эффективным давлением соотношением

$$m_v = -\frac{1}{1+e}\frac{\partial e}{\partial p_э}, \qquad (II.12)$$

где e — коэффициент пористости.

Уравнение (II.10) справедливо при постоянных внешних силах.

Примем во внимание, что толщу осадков можно обоснованно принять за неограниченную пластину толщиной h $(0<z<h)$. Краевые условия изменения массоемкости осадков примем следующими:

$$\frac{\partial p_п(0, \tau)}{\partial z} = 0, \quad p_п(h, \tau) = p'_п = \text{const}, \quad p_п(z, 0) = p^0_п = \text{const}.$$

---

* Если ρ — плотность воды, а p — давление, то

$$\varkappa = -\rho \left(\frac{d\rho^{-1}}{dp}\right)_T$$

Для этих условий решением уравнения (II.10) является функция [82, 178]

$$\Theta p_э = \frac{p_п - p'_п}{p^0_п - p'_п} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \cos \mu_n \frac{z}{h} \exp\left(-\mu^2_n \frac{C_v \tau}{h^2}\right), \quad (II.13)$$

где $\mu_n = (2n-1) \cdot \frac{\pi}{2}$;

$\Theta p_э$ — относительное избыточное поровое давление.

Если в соотношении (II.12) величину $\frac{de}{dp_э}$ считать постоянной, то

$$\Theta p_п = \frac{p_п - p'_п}{p^0_п - p'_п} = \frac{e - e_s}{e_0 - e_s} = 1 - \frac{e_0 - e}{e_0 - e_s} = \Theta_e, \quad (II.14)$$

где e_0 и e_s — начальное и конечное значения коэффициента пористости,

e — его значение через время τ.

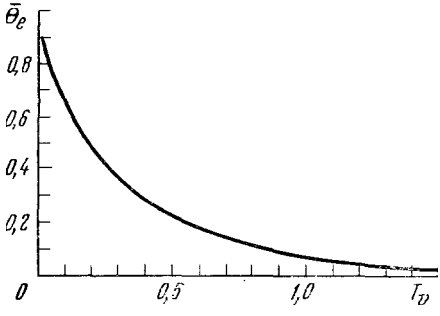


Рис. II.7. Изменение скорости уплотнения осадков в зависимости от безразмерного времени T_v

Функцию (II.13) можно рассматривать как самое первое приближение к реальной картине уплотнения осадков. Анализ ее показывает, что процесс уплотнения состоит в непрерывном выравнивании порового давления по толщине осадков, скорость которого определяется коэффициентом скорости уплотнения C_v.

Из решения (II.13) с учетом (II.14) найдем среднюю величину относительного избыточного порового давления $\overline{\Theta p}_п$ или коэффициента пористости $\overline{\Theta}_e$

$$\overline{\Theta p}_п = \overline{\Theta}_e = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu^2_n} e^{-\mu^2_n T_v}, \quad (II.15)$$

где безразмерное время

$$T_v = \frac{C_v \tau}{h^2}. \quad (II.16)$$

Эксперименты по консолидации водонасыщенных глин в одометре указывают на допустимость использования формул (II.13) и (II.15) для описания процессов консолидации грунтов [254].

На рис. II.7 показано, как в соответствии с уравнением (II.15) изменяется скорость консолидации осадков в зависимости от безразмерного времени T_v. Как очевидно, процесс консолидации резко замедляется при $T_v \approx 1{,}0$.

Подставляя в соотношения (II.16) и (II.11) реальные для морских осадков значения переменных (например, $m_v \approx 10^{-3}$ см²/г, $\gamma_в \approx 1$ г/см³, $k \approx 10^{-3}$—10^{-6} см/с), получаем, что время консолидации осадков τ (до величины $T_v \sim 1$) прямо пропорционально их мощности и при значениях $h = n \cdot 100$ м не превышает тысяч или десятков тысяч лет. Время это очень мало по сравнению со временем формирования и нахождения осадков на дне океанов и морей.

Необходимо отметить, что рассмотренная выше модель консолидации осадков предусматривает быстрое увеличение их мощности, что не свойственно глубоководным осадкам, где скорость седиментации не превышает нескольких миллиметров или сантиметров за 1000 лет. По этой причине распределение пористости и влажности в глубоководных осадках в общем случае не соответствует теоретически ожидаемому из уравнения (II.15). Осадки эти при очень высокой пористости характеризуются повышенным сопротивлением на сжатие [195]. Это их свойство является следствием низкой скорости осадконакопления, при которой успевают образоваться межзернистые связи, имеющие химическую природу.

Все это означает, что сколько-нибудь интенсивное конвективное движение поровых вод имеет место, по-видимому, только в толще наиболее молодых осадков ограниченной мощности. Геохимически это должно проявляться в безградиентном распределении концентрации большинства компонентов состава морской воды. Обращаясь к рис. II.2, обнаруживаем, что такое распределение концентраций действительно наблюдается в толще осадков мощностью от нескольких сантиметров до нескольких метров *. Ниже концентрация элементов с глубиной не меняется (ионы хлора и натрия), либо уменьшается (ионы магния, калия, сульфатной серы), либо же увеличивается (ионы кальция, лития и др.).

Математический анализ массопереноса в вертикальном разрезе донных осадков на основе уравнения конвективной диффузии с учетом уплотнения осадков был выполнен В. А. Аникушиным [156] и Тзуром [268]. Ими также установлено, что при фактически наблюдаемых скоростях накопления глубоководных осадков процессы конвекции водной фазы осадков оказывают незначительное влияние на процессы массопереноса в последних, а распределение концентрации компонентов химического состава поровых вод в вертикальном разрезе осадков достаточно точно описывается на основе уравнения концентрационной диффузии.

Следовательно, конвективную составляющую уравнения (I.3) необходимо учитывать при анализе геохимической истории поровых вод в самых верхних слоях донных осадков. Ниже этих слоев процессы конвекции происходят, вероятно, столь медленно, что не оказывают заметного влияния на распределение растворенных со-

---

* Дегидратация и уплотнение осадков зависят от их литологического состава Более или менее отчетливо эти процессы отмечаются в слое осадков мощностью не свыше 5[187] или 8 м [72].

лей в вертикальном разрезе осадков. Возможно, однако, что эти медленные конвективные процессы противодействуют столь же медленному бародиффузионному разделению компонентов морской воды: коэффициенты бародиффузии равны по порядку величины коэффициенту самодиффузии, а градиент гравитационного поля очень мал [123].

Таким образом, на глубинах более нескольких метров анализ геохимической истории поровых вод глубоководных морских осадков можно выполнить на основе уравнения концентрационной диффузии с внутренним источником (или стоком) диффундирующего вещества

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + K_i. \quad (II.17)$$

Этот анализ выполним для каждого из рассматриваемых ионов в отдельности.

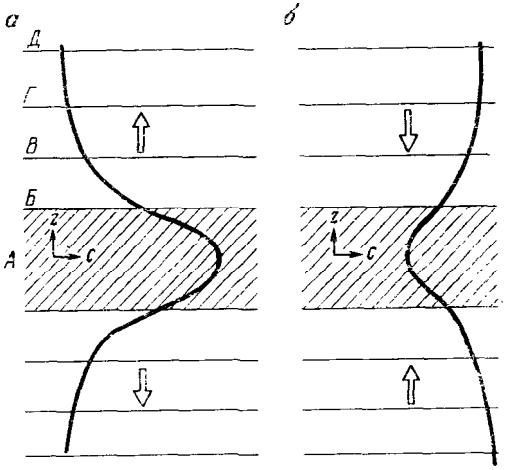


Рис. II.8. Распределение концентрации i-го вещества в водной фазе многослойной толщи осадков или пород при наличии в разрезе последних слоя A — источника (a) или стока ($б$) этого вещества.

Стрелки — направление диффузии i-го вещества

При этом анализе необходимо иметь в виду следующее. Представим себе, что скважина вскрыла несколько водонасыщенных слоев осадков, в вертикальном разрезе водной фазы которых изучается распределение i-го вещества. Пусть эти слои различаются по вещественному составу таким образом, что в слое A i-ое вещество выделяется из твердой фазы в жидкую, а во всех других слоях оно диффузионно мигрирует в направлениях пониженной его концентрации, не реагируя с твердой фазой (рис. II.8, a). Решение уравнения (II.17) для этого случая достаточно сложно и здесь поэтому не приводится. На рис. II.8, a показан график этого решения для некоторого фиксированного момента времени τ. В водной фазе слоя A i-ое вещество имеет, как очевидно, максимум концентрации. В других слоях его концентрация убывает по мере удаления от слоя A по вогнутым кривым. При этом концентрация i-ого вещества в слое $Б$ выше, чем в слое $В$, в слое $В$ выше, чем в слое $Г$, и т. д. Во всех этих слоях i-ое вещество является консервативным, поэтому его концентрация причинно не связана с вещественным составом слоев. Понятно, что поиски функциональных или корреляционных связей величины концентрации i-го вещества в водной фазе слоев $Б$, $В$, $Г$... с вещественным составом или

другими свойствами твердой их фазы не оправданы и могут повести к ошибочным выводам о геохимической истории i-го вещества.

В случаях, когда i-ое вещество в слое A не выделяется твердой фазой, а ею поглощается, концентрация его в слое A будет минимальной (рис. II.8, *б*).

История компонентов поровых вод донных осадков

ХЛОР

Концентрация хлора в океанической воде постоянна в пространстве и времени. В среднем она равна 19,4 г/кг *. В придонных массах океанической воды хлорность варьирует от 18,40 до 19,34 г/кг. Хлор не вступает в химические или биохимические реакции с другими компонентами морской воды, не поглощается ни органическим, ни минеральным веществом, т. е. является типичным консервативным элементом. Попадая в поровое пространство донных океанических осадков, хлор сохраняет эти свои свойства. Концентрация его в поровых водах донных осадков мощностью до 500 м варьирует в пределах от 17,9 до 21,2 г/кг, составляя в среднем 19,56 г/кг **. Отклонение этой величины от средней хлорности океанической воды объясняется, как показано выше, изменением температуры отпрессовывания поровых вод по сравнению с температурой донных осадков *in situ*. Варьирование величины хлорности в указанных выше пределах носит случайный характер и обусловлено как геохимическими, так и методическими факторами.

Концентрация хлоридных ионов в поровых водах не зависит от глубины их залегания (рис. II.9) ***. Она не зависит также от геологического возраста водовмещающих осадков (рис. II.10). Вывод этот основан на статистической оценке разницы средних величин хлорности в поровых водах пяти возрастных групп осадков. Оценка произведена с помощью критерия t Стьюдента. Графическим выражением этой проверки являются доверительные интервалы для средней величины хлорности поровых вод при 5%-ном уровне значимости, показанные на рис. II.10. Из рисунка видно, что все доверительные интервалы полностью или частично перекрывают друг друга. Это означает, что различие средних значений хлорности имеет случайный характер. Обращает на себя внимание средняя хлорность поровых вод миоценовых осадков, несколько пониженная по сравнению со средней хлорностью поровых

---

* Здесь и ниже концентрация элементов в океанической воде дана по Ф. Калкиину [179].

** Крайние значения хлорности (менее 18,9 и более 20,5 г/л), вероятно, ошибочны.

*** Графики составлены по данным Океанографического института в Вудс-Холле (на рис. II.9 и II.11 сплошные и пунктирные линии, на рис. II.14 и ниже — сплошные линии); частично использованы также данные Калифорнийского университета (на рис. II.9 и II.11 — двойные линии, на рис. II.15 и ниже — пунктирные линии).

вод других возрастных групп. При 5-%-ном уровне значимости это понижение хлорности может рассматриваться как случайное, однако оно должно быть принято во внимание и объяснено, так как на графике для ионов натрия также наблюдается снижение средней концентрации натрия в поровых водах миоценовых осадков. Ионы хлора и натрия в океанической воде не только преобладают

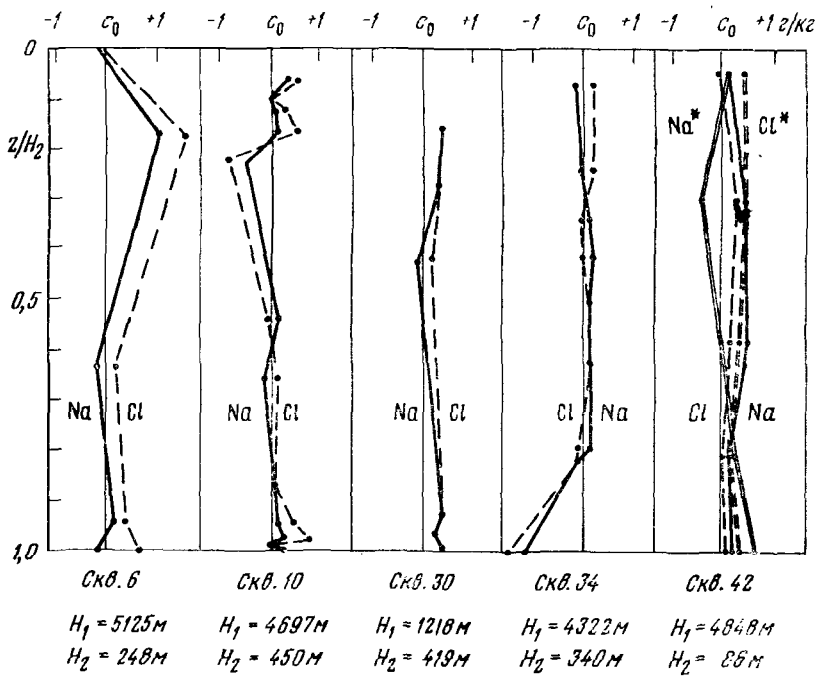


Рис. II.9. Зависимость концентрации ионов натрия и хлора в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины ниже дна океана (моря).

Здесь и ниже: c_0 — концентрация ионов в океанической воде; z — координата, отсчитываемая от поверхности осадков вертикально вниз; H_1 — глубина океана (моря) в месте бурения; H_2 — глубина скважины

количественно, но и тесно связаны в геохимических процессах, поэтому одновременное снижение средней их концентрации в осадках одного и того же возраста представляется существенным. Для однозначного его объяснения необходимо выполнить специальные эксперименты. По имеющимся материалам такое объяснение дать нельзя, так как пониженные значения средней хлорности (и средней концентрации натрия) не коррелируются ни с одним из факторов, охарактеризованных в использованных материалах. Осадки, из которых были получены поровые воды с хлорностью ниже 19,4 г/кг, представлены цеолитовыми илами (7 образцов из 27), красными, коричневыми и зеленовато-серыми глинами (10 образцов), глинами с глауконитом (3 образца), илом наноплактоновым

(2 образца), фораминиферовым (2 образца) и радиоляриевым (1 образец), пылеватой глиной (2 образца). Однако из этих же осадков в других образцах были получены поровые воды с хлорностью более 19,4 г/кг. Несмотря на это, причину, как нам кажется, следует искать все же в минералогическом составе осадков и, в частности, в содержании в них монтмориллонита (который не-

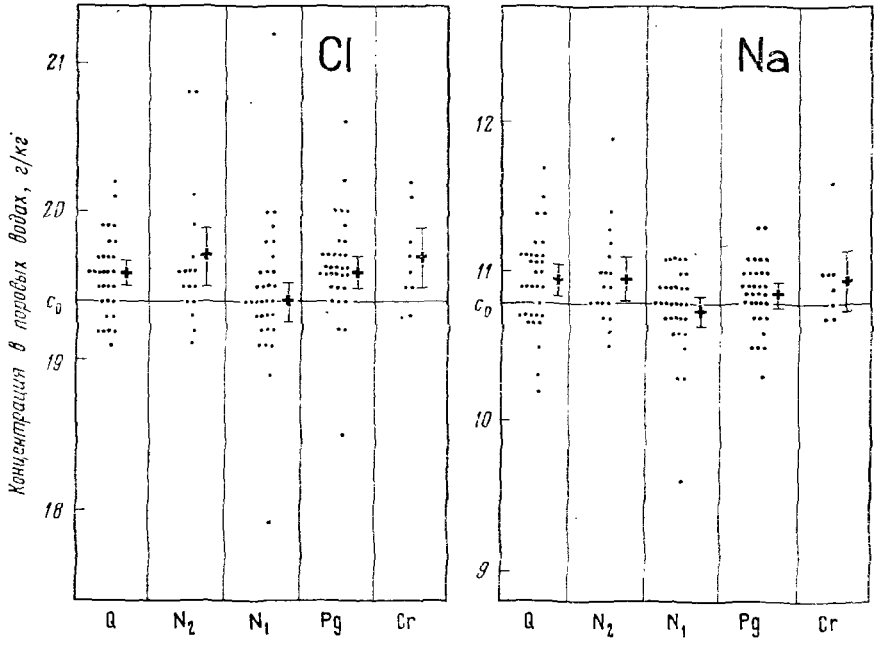


Рис. II.10. Статистическая матрица концентрации ионов хлора и натрия в поровых водах глубоководных донных осадков.

Здесь и ниже: c_0 — концентрация ионов в океанической воде; знак плюс (+) — среднеарифметическая концентрация ионов в осадках данного геологического возраста; вертикальная черта — доверительный интервал при 5%-ном уровне значимости

редко преобладает), цеолитов и может быть некоторых гидрослюд. Отпрессовывание таких осадков сопровождается, по-видимому, не только выделением поровых вод, но и части связанной воды, которая разбавляет свободные поровые воды. Почему это свойственно преимущественно миоценовым осадкам, остается неясным. Н. В. Тагеева на примере черноморских илов установила, что донные осадки морей, обогащенные органическим веществом, отличаются повышенным влагосодержанием [129]. Менее отчетливо эта закономерность проявляется и в глубоководных осадках. Поровые воды обогащенных органическим веществом осадков характеризуются как пониженными, так и повышенными значениями хлорности. Например, в поровых водах, отжатых из илов, разбуренных скважиной 26, низкие значения хлорности на глубинах 103, 230 и 482 м (они равны 19,3, 19,1 и 19,2 г/кг соответственно)

коррелируются с повышенным содержанием органического углерода (от 0,4 до 0,7%). Однако аналогичные илы, вскрытые скважиной 27 на глубинах 147 и 239 м, содержат органический углерод в обычных концентрациях (менее 0,1%), а их поровые воды имеют хлорность 19,1 и 19,3 г/кг соответственно. Следовательно, причинно связывать пониженную хлорность поровых вод с органическим веществом в общем случае едва ли возможно.

Отсутствие хлора в геохимически значимых концентрациях в твердой фазе морских осадков означает, что в уравнении (II.17) член $K_i=0$.

Следовательно, в соответствии с уравнением (II.17) изменение концентрации хлоридных ионов во времени может быть следствием только концентрационно-диффузионного их переноса. Но этот процесс имеет место только при наличии градиента концентрации соответствующей соли. В вертикальном разрезе донных осадков концентрация хлористого натрия в их поровых водах постоянна. Это означает, что хлоридные ионы в сочетании с ионами натрия не диффундируют. Однако они могут диффузионно перемещаться, образуя ионные пары с другими катионами, концентрация которых в вертикальном разрезе донных осадков не постоянна. Плотность таких потоков мала, поэтому их влияние на распределение хлоридных ионов в поровых водах донных осадков трудно уловимо. Еще меньшее количественное значение должна иметь диффузия ионов хлора, обусловленная диффузией других анионов.

Распределение концентрации ионов хлора в зависимости от глубины нахождения поровых вод ниже дна океана показано на рис. II.9. График составлен по данным, относящимся к наиболее глубоким скважинам, которые были пробурены в Карибском море (скв. 4), а также в Атлантическом (скв. 10, 30) и Тихом (скв. 39 и 42) океанах. Закономерного изменения концентрации хлора в зависимости от глубины не наблюдается ни в одной из скважин. Пики концентрации обусловлены несомненно не геохимическими причинами. Например, в скв. 10 осадки палеогенового возраста на глубине 77 и 96 м заключают поровые воды с хлорностью 19,9 и 18,5 г/кг соответственно. Диффузионное выравнивание концентрации между точками, отстоящими на 19 м (96—77 м), произойдет за время

$$\tau \sim \frac{h^2}{D} \approx \frac{1900^2}{2\cdot 10^{-6}} = 60\,000 \text{ лет},$$

где D — коэффициент диффузии хлористого натрия в поровых водах морских осадков, равный $\sim 2\cdot 10^{-6}$ см^2/с.

Осадки существуют более 26 млн. лет. Это более чем в четыреста раз превышает время, необходимое для выравнивания концентрации хлористого натрия в поровых водах осадков мощностью 19 м и достаточно для выравнивания концентрации в толще мощностью около 400 м. Отсюда следует, что все пики хлорности, по-

казанные на рис. II.9, независимо от их знака, являются результатом методических погрешностей. На гидрохимическом разрезе скв. 42 (см. рис. II.9) показаны данные исследовательских групп Океанографического института в Вудс-Холле (Ф. Т. Мангейм и др.) и Калифорнийского университета (Б. Дж. Пресли и др.). Сравнение этих данных указывает на негеохимическое происхождение пик концентрации хлора.

На рис. II. 9 кривые $c=f(z)$ для ионов натрия и хлора, как правило, более или менее параллельны. Это свидетельствует о том, что одна из наиболее существенных причин появления пик концентрации заключается в разбавлении поровых растворов, предшествующих химическому их анализу. В некоторых же случаях имеются и чисто аналитические ошибки, как, например, в пробе поровых вод с глубины 248 м (скв. 6), где отношение Na/Cl незакономерно отличается от средней его величины, свойственной поровым водам в вышележащих интервалах их опробования.

НАТРИЙ

Концентрация натрия в океанической воде столь же постоянна, что и концентрация хлора, с которым натрий связан своей геохимической историей. В среднем она равна 10,8 г/кг и варьирует в узких пределах в зависимости от хлорности. В биохимических и химических процессах натрий не участвует, заметно не поглощается ни органическим, ни минеральным веществом, поэтому в геохимической и термодинамической обстановках морской гидросферы является консервативным элементом. В поровых водах донных осадков натрий сохраняет эти особенности, так как названные обстановки в донных осадках существенно не меняются. Концентрация натрия в поровых водах глубоководных осадков мощностью до 500 м колеблется от 9,6 до 11,9 г/кг*, а в среднем равна 10,88 г/кг. Отклонение этой величины от средней концентрации натрия в океанической воде не случайно и вызвано изменением температуры, при которой отпрессовывались поровые воды, по сравнению с температурой осадков *in situ*.

Варьирование концентрации натрия в указанных выше пределах соответствует нормальному закону (рис. II.3) и имеет, следовательно, случайный характер. Оно является следствием суммарного воздействия геохимических и методических факторов.

Концентрация ионов натрия в поровых водах не зависит от глубины их нахождения ниже дна океана. (см. рис. II.2, II.9). Она также не зависит от геологического возраста водовмещающих осадков (см. рис. II.10). На это указывает случайное различие средних значений концентрации натрия в поровых водах осадков разного возраста (доверительные интервалы при 5%-ном уровне

---

* Крайние значения концентрации натрия (менее 10,2 и более 11,7 г/кг), вероятно, ошибочны.

значимости перекрывают друг друга полностью или частично). Некоторое снижение концентрации натрия в поровых водах миоценовых осадков носит случайный характер.

Натрий входит в состав не только поровых вод, но и в твердую фазу вмещающих их осадков. Распределение его между жидкой и твердой фазами соответствует, вероятно, термодинамически равновесному в данных условиях. Этот вывод можно сделать в том случае, если учесть геохимический смысл нормального закона распределения частот концентрации [114]. По этой причине член K_i в уравнении (II.17) можно принять равным нулю. Это означает, что в общем случае процессы массопередачи, т. е. процессы переноса натрия из одной фазы в другую, на стадии субаквального нахождения донных глубоководных осадков не имеют геохимического значения.

Вероятность концентрационно-диффузионной миграции натрия в виде ионной пары с хлором описана выше. Натрий может диффундировать с другими анионами, но плотность таких потоков должна быть незначительной, а эффект эмпирически трудно уловимым.

На рис. II.9 показано распределение концентрации натрия в поровых водах в зависимости от глубины их нахождения ниже дна океана. Никакого закономерного изменения концентрации натрия с глубиной не наблюдается. Пики концентрацици обусловлены, как и пики хлоридных ионов, не геохимическими причинами. Их появление связано, по всей вероятности, с методическими погрешностями опробования поровых вод. На это однозначно указывает сравнение концентрации натрия в поровых водах осадков, вскрытых скважиной 42 (см. рис. II.6). Отпрессовывание осадков и химическое изучение поровых вод производилось параллельно в Океанографическом институте в Вудс-Холле и в Калифорнийском университете.

КАЛЬЦИЙ

Растворенный в океанических водах кальций находится в них в виде ионов Ca^{2+} и электрически нейтральных ионных пар $CaSO_4^0$ [37]. По данным Д. Р. Кестера и Р. М. Питковича [210], 4% от общего содержания сульфатных ионов в морской воде связано в $CaSO_4$. Отсюда следует, что около 13% всего растворенного кальция находится в виде этой ионной пары.

Помимо растворенного кальция, в морской воде находится кальций, связанный в твердом веществе: это кальций полиминеральных взвесей и кальций карбонатного скелета морских животных и растений. Последний является по-существу единственным источником кристаллического $CaCO_3$ донных осадков, так как химическое осаждение $CaCO_3$ из морской воды происходит, вероятно, только локально в некоторых лагунах, как показал Р. М. Питкович, из-за отсутствия в ней центров кристаллизации карбонатных минеральных видов [44].

Поступление кальция в морскую гидросферу с суши и его биохимическое потребление с последующим осаждением продуктов метаболизма в виде донных карбонатных осадков сбалансировано: ежегодно поступает с суши около $1 \cdot 10^{15}$ г $CaCO_3$ и столько же захороняется в донных отложениях [26].

Это обстоятельство определяет постоянство средней концентрации кальция в воде океанов, которая равна 0,41 г/кг. Постоянство это, помимо указанных источников и стоков кальция, определяется также карбонатным равновесием, характерным для всех природных вод Земли

$$CaCO_3 \text{ тв.} \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-};$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-;$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O.$$

Направление реакций на каждой стадии карбонатного равновесия находится в зависимости от температуры, давления, концентрации водородных ионов и концентрации других компонентов морской воды. Суммарный эффект всех этих факторов проявляется, в частности, в резком преобладании в составе океанической воды ионов HCO_3^- и очень малом содержании ионов CO_3^{2-}.

Лимитирующей, т. е. наиболее медленной стадией этого равновесия, является стадия диффузионной массопередачи ионных пар $CaCO_3^0$ с поверхности кристаллической фазы в раствор [136]. Вывод основан на экспериментах при комнатной температуре. Возможно, что при температурах, близких к нулю, лимитирующей стадией может стать стадия диссоциации кристаллической фазы $CaCO_3$. Без специальных экспериментов этот вопрос решить нельзя. Реакции на других стадиях равновесия протекают в ничтожные доли секунды, так как они опосредствованы скоростью диссоциации воды и рекомбинации ионов водорода и гидроксила

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Время релаксации τ_p этого равновесия при 23° С равно $37 \cdot 10^{-6}$ с [68].

В зависимости от реальной обстановки и, в частности, от температуры концентрация кальция в морских водах может соответствовать термодинамически равновесной с кальцитом и арагонитом *, но может быть и ниже, и выше последней. Эксперименты Дж. Р. Крамера [213] показали, что морская вода насыщена относительно кальцита при температурах не ниже 14° С, а относительно арагонита при температурах не менее 20° С. Поскольку в морской гидросфере температура варьирует от близкой к нулю до 25° С и более, то в океанах и морях отчетливо различаются об-

* Эти два безводных карбоната кальция наиболее широко распространены в донных осадках морей и океанов на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза.

ласти вод, равновесных, пересыщенных и ненасыщенных относительно названных карбонатных видов. Так, на глубинах свыше 4000—4500 м, где температура не превышает 2° С, океаническая вода резко недонасыщена $CaCO_3$. Эту глубину океанологи называют глубиной компенсации карбоната кальция. Ниже ее раковины пелагических фораминифер подвергаются растворению как в процессе падения в океанической воде, так и при нахождении в донных осадках.

Исследования по проекту Джоидес показали, что в составе глубоководных осадков мощностью до 500 м и более, геологический возраст которых варьирует от современного до мелового включительно, можно выделить две группы осадков: терригенные и пелагические [206]. Первые формируются вблизи континентов и островов, вторые в удалении от них. Терригенные осадки, как правило, неконсолидированы и имеют значительно большую мощность, чем осадки пелагические, отличающиеся пластичностью и легкой деформируемостью. В той и другой группе осадков преобладают глины, в разрезе которых всегда присутствуют биогенные карбонатные образования: слои, прослои и включения нанопланктонных илов, а при образовании осадков на глубинах, не превышающих глубину компенсации карбонатов, и фораминиферовые илы. В терригенных осадках встречаются карбонатные частицы турбидитового происхождения. Содержание $CaCO_3$ в биогенных карбонатных илах достигает 70—94%, а в глинах оно варьирует от нуля до 24%.

Концентрация кальция в поровых водах донных осадков колеблется от 0,06 до 1,57 г/кг, составляя в среднем 0,52 г/кг. Отклонение средней концентрации кальция в поровых водах от его средней концентрации в океанической воде на 27% носит неслучайный характер и фактически немного превышает 27%, так как при отпрессовывании донных илов при комнатной температуре концентрация кальция в поровых водах должна несколько снизиться.

Гистограмма распределения частот концентрации кальция, относящаяся к статистическим распределениям второго типа, указывает на наличие в системе донные осадки — поровые воды фактора, вызывающего локальное обогащение поровых вод кальцием (см. рис. II.3): частота встречаемости повышенных концентраций кальция превышает теоретически ожидаемую частоту при случайном ее варьировании. Это очевидно также из сравнения среднеарифметической, модальной и медианной концентраций кальция (см. табл. II.3): модальная концентрация кальция почти не отличается от средней концентрации кальция в океанической воде, среднеарифметическая отличается, как было указано выше, на 27%. Следовательно, основной причиной отклонения является наличие повышенных концентраций кальция (вероятно, более 0,75—0,80 г/кг). Обращаясь к фактическим данным [206], устанавливаем, что такие концентрации кальция не коррелируются: 1) с глу-

биной океана или моря в месте бурения и, следовательно, с глубиной моря относительно глубины компенсации карбонатов; повышенные концентрации кальция обнаруживаются при глубине океана как менее, так и более 4000—4500 м; 2) с наличием или преобладанием в разрезе осадков биогенных карбонатов кальция; наиболее высокие концентрации кальция отмечаются в поровых водах зеленовато-серых глин, содержащих глауконит (c_{Ca}=0,82—1,21 г/кг), граувакк (c_{Ca}=1,57 г/кг), карбонатных глин (c_{Ca}==0,79—1,21 г/кг); в осадках, слагаемых нанопланктоном, содержание кальция, как правило, не повышено, например, поровые воды нанопланктоновых осадков, вскрытых скважиной 42 и преобладающих в ее разрезе, содержат кальций в концентрациях от 0,39 до 0,45 г/кг. Изучение поровых вод мелководных карбонатных осадков района Бермудских островов (колонки длиной до 115 см) показало, что концентрация кальция в них либо соответствует его концентрации в воде моря, либо же несколько понижена [161].

Места обнаружения самых высоких концентраций кальция в поровых водах располагаются в экваториальной зоне Атлантического океана вдоль берегов Южной Америки. В этой и в других зонах концентрация кальция в большинстве случаев находится в зависимости от глубины нахождения поровых вод ниже дна океана. На это указывает расположение точек на рис. II.2: на глубинах свыше 20 м количество точек и их отклонение от нулевой линии заметно возрастает с глубиной. На это же указывают кривые, иллюстрирующие изменение концентрации кальция с глубиной по разрезу скважин 6, 27, 30, 34 и 35 (рис. II.11). Однако на некоторых участках концентрация кальция с глубиной заметным изменениям не подвержена (скв. 10, 42).

На рис. II.12 показана зависимость концентрации кальция в поровых водах от геологического возраста водовмещающих осадков. Средняя концентрация кальция в поровых водах четвертичных и плиоценовых осадков имеет одну и ту же величину. Она статистически незначимо, т. е. случайно отличается от средней концентрации кальция в океанической воде. Однако она неслучайно отличается, как показывает взаимное расположение доверительных интервалов, от средней концентрации кальция в поровых водах миоцена и палеогена. Причина заключается, по-видимому, в разной глубине залегания осадков, с одной стороны, и в разной степени приближения состава поровых вод к термодинамически равновесному в условиях их залегания, с другой стороны. В этом отношении показательно распределение кальция относительно средней его концентрации: оно симметрично в четвертичных и асимметрично в неогеновых и палеогеновых осадках. В первом случае распределение кальция отражает влияние многих, примерно равных по силе факторов, во втором — влияние систематического фактора [114].

О природе последнего можно получить представление, проанализировав распределение кальция в вертикальном разрезе донных

осадков на основе теории гидрогеохимических полей. На рис. II.11 наблюдается два типа изменения концентрации кальция с глубиной: в одном случае концентрация возрастает снизу вверх по кривой выпуклого типа, в другом случае она с глубиной не меняется *. В термодинамически открытых системах, к которым относятся и донные осадки океанов, распределение коцентрации любого компонента состава поровых вод должно отражать краевые ус-

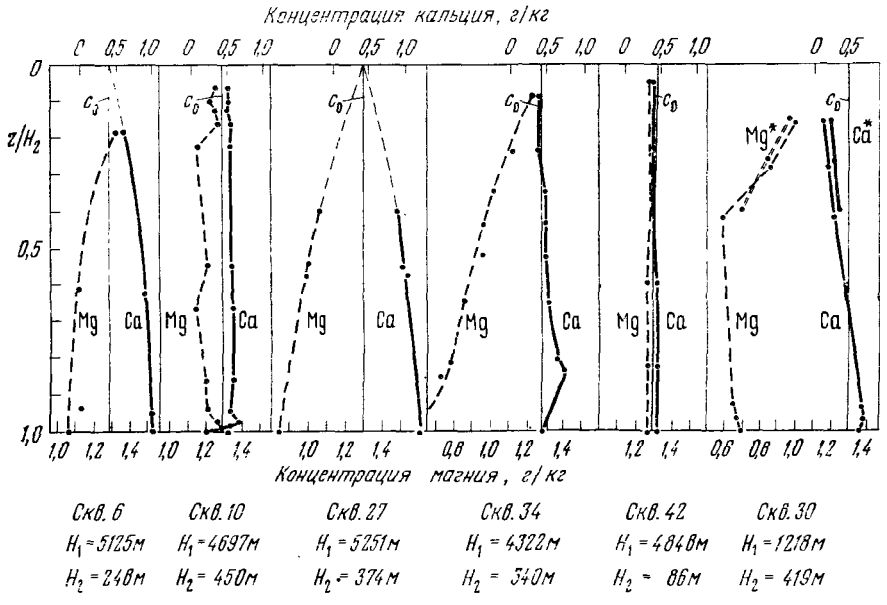


Рис. II.11. Зависимость концентрации ионов кальция и магния в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины (условные обозначения см. на рис. II.9)

ловия массопереноса. В первой части работы было показано, что выпуклые кривые появляются в двух случаях: при молекулярно-диффузионном обессоливании водной фазы в отсутствии и при наличии внутренних источников диффундирующего вещества. В скважинах 6, 10, 27 и 34 концентрация кальция во всем разрезе осадков или в нижней их половине превышает вероятную концентрацию кальция в поровых водах в момент их захоронения ($\approx$0,41 г/кг). Следовательно, в этом случае распределение кальция является следствием перехода кальция из твердой фазы в жидкую и диффузионной его миграции снизу вверх.

Процессы выравнивания химического потенциала кальция в твердой и жидкой фазах карбонатных осадков, идущих по внут-

* В нижней половине скв. 34 концентрации кальция и магния определены, по всей вероятности, со значительными ошибками, поэтому истинный характер кривых остается неизвестным.

ридиффузионной кинетике, вероятно, очень замедленны. На это указывают величины коэффициента самодиффузии Ca^{45} в рентгенографически чистых кристаллах кальцита и доломита, которые равны соответственно $8 \cdot 20^{-20}$ и 10^{-20} см²/с [219]. Если карбонаты содержат примеси глинистых частиц, то диффузионная проницаемость кристаллической фазы может снизиться в 10—100 раз.

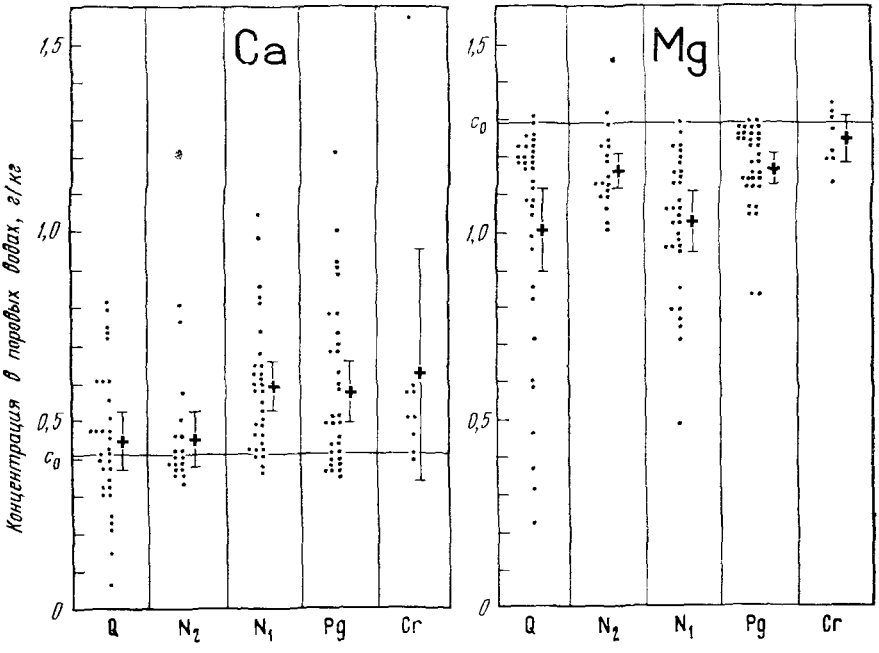


Рис. II.12. Статистическая матрица ионов кальция и магния
(условные обозначения см. на рис. II.10)

Скважина 10 вскрывает толщу осадков мощностью 450 м. В составе их преобладают (по мощности) палеогеновые и меловые отложения, суммарная мощность которых превышает 400 м. Содержание в них $CaCO_3$ варьирует от 42 до 94%, а в вышележащих миоценовых осадках того же литологического состава от 22 до 24%. Можно предполагать, что в этом случае распределение кальция в относительно однородной карбонатной толще приблизилось — за очень длительное время, прошедшее с момента захоронения осадков — к термодинамически равновесному. Аналогичная ситуация наблюдается в нанопланктонных осадках палеогенового возраста, вскрытых скважиной 42 на глубинах от 4 до 86 м, хотя в этом случае отмечается незначительное увеличение концентрации кальция с глубиной (см. табл. II.2).

В скв. 30, пробуренной в восточной половине Карибского моря при глубине воды 1218 м, концентрация кальция в поровых водах голоценово-плейстоценовых осадков значительно ниже средней концентрации его в морской воде. Минимум концентрации 0,06 г/кг отмечен на глубине 67 м. Определение подтверждено исследовательской группой Калифорнийского университета и не является ошибочным. Хлорность поровых вод по всему разрезу скважины нормальная, содержание ионов SO_4^{2-} резко понижено (до 0,33 г/кг), а щелочность резко повышена (до 9,59 мг-экв/кг). Аналогичная ситуация наблюдается в поровых водах осадков экваториальной Атлантики, вскрытых скважиной 26 при глубине воды 5160 м. Судя по кривой $c_{Ca}=f(z/H)$ (см. рис. II.11), кальций диффундирует снизу вверх. Такое распределение кальция является, как показал Бернер [161] при изучении поровых вод карбонатных осадков Бермудских островов, следствием интенсивного поступления в поровые воды ионов HCO_3, образующихся при биохимической редукции сульфатных ионов. Поскольку ионное произведение $[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]$ не может быть выше произведения растворимости карбоната кальция в данных условиях, повышение концентрации ионов HCO_3^- влечет за собой соответствующее снижение концентрации ионов кальция. Кривая $c_{Ca}=f(z/H)$ отражает, следовательно, динамическое карбонатное равновесие, когда выпадающий в осадок кальций непрерывно возобновляется посредством диффузионного его притока снизу.

В большинстве скважин распределение кальция соответствует показанному на рис. II.11 (скв. 6 и 27). Это означает, что в донных глубоководных осадках кальций поступает в поровые воды из вмещающей их твердой фазы и диффундирует в водной фазе осадков к границе океанической воды и осадков, а отсюда в океаническую воду. Таким образом, кальций поровых вод донных глубоководных осадков является неконсервативным компонентом состава поровых вод, скорость выделения которого из твердой фазы в жидкую превышает скорость его диффузионной миграции в океаническую воду.

МАГНИЙ

Растворенный в морской воде магний находится в ней в виде ионов Mg^{2+} и электрически нейтральных пар $MgSO_4^0$ [37]. В виде этих пар связано, как это следует из работы Кестера и Питковича [210], около 8% от общего содержания магния в морской воде. Это содержание в среднем равно 1,29 г/кг. В морскую гидросферу магний поступает с жидким и твердым стоком с суши. Химически осаждается только в лагунах в процессе галогенеза. Изучение изотопного состава доломитов показало, что они в основном являются продуктом метасоматического изменения кальцита на стадии диагенеза [44]. В глубоководных донных осадках, вскрытых 42 скважинами по проекту ДЖОИДЕС [206], слои и прослои доломитов

не отмечены. Не часто встречаются доломитизированные мергелистые и меловые илы (скв. 10, верхний мел; скв. 29, средний эоцен), доломитизированные цеолитные глины (скв. 34, нижний эоцен) и доломитовые ромбы (скв. 32, 34).

Магний морской воды изоморфно входит в биогенные арагонит и кальцит, слагающие скелет многих морских организмов. Присутствие его в карбонатах кальция почти в четыре раза повышает растворимость последних по сравнению с немагнезиальным кальцитом [175]. В глубоководных образованиях карбонатные осадки слагаются в основном низкомагнезиальными скелетами нанопланктона. Возможно, что последние из-за низкой концентрации в них магния не растворяются ниже глубины компенсации карбонатов кальция и образуют известковые илы. В них содержится в среднем 1,29% MgO, в кремнистых же илах 1,95%, а в пелагических глинах 3,42% [26]. В морской воде сорбированный на терригенных взвесях магний очень быстро замещается натрием. Высокомагнезиальные биогенные карбонаты, формирующиеся в верхних слоях морской воды, при погружении через толщу глубоких вод превращаются в низкомагнезиальные. За время погружения, исчисляемое десятками и сотнями лет, выщелачивание из них магния (и стронция) приобретает существенное геохимическое значение, структура же скелетных остатков при этом не изменяется [193]. Таким образом, предположение литологов и геохимиков о диагенетическом происхождении магния в глубоководных осадках кажется вполне вероятным. Изучение поровых вод глубоководных осадков на основе теории гидрогеохимических полей дает возможность подтвердить этот вывод.

Концентрация магния в поровых водах глубоководных океанических осадков варьирует от 0,22 до 1,36 г/кг, составляя в среднем 1,09 г/кг. Эта величина на 17,8% ниже средней концентрации магния в океанической воде. Различие средних концентраций носит неслучайный характер и частично объясняется повышенной температурой, при которой производилось отпрессовывание осадков, по сравнению с температурой осадков *in situ*.

Распределение частот концентрации магния в поровых водах (см. рис. II.3) характеризуется отрицательной косостью (кривые третьего типа) и сдвигом в сторону меньших концентраций не только средней, но и модальной концентрации магния (от его концентрации в морской воде). Это указывает на наличие в системе донные осадки — поровые воды систематического фактора, обусловливающего снижение концентрации магния в поровых водах.

На рис. II.2 и II.11 отчетливо выражена зависимость концентрации магния в поровых водах от глубины их нахождения ниже поверхности донных осадков: с глубиной концентрация магния уменьшается или (что наблюдается редко) остается постоянной. В подавляющем большинстве скважин концентрация магния уменьшается сверху вниз по вогнутой кривой. Это однозначно указывает на диффузионную миграцию магния из морской воды

в донные осадки, где он в процессе нисходящей диффузии поглощается минеральным веществом осадков. Такое положение очевидно из следующего.

Система донные осадки — поровые воды снизу ограничена непроницаемым барьером (судя по разрезу скв. 34 базальтовыми покровами), а сверху контактирует с неограниченным резервуаром магния (океанские воды). В момент отложения осадков содержание магния в поровой воде соответствует содержанию его в океанической воде. Если бы магний не поглощался твердой фазой, то его концентрация в поровых водах была бы однородной по всему разрезу осадков и равной или близкой его концентрации в океанской воде. Такой ситуации в какой-то мере соответствует распределение магния в разрезе скв. 10, 36 и 42, которые слагаются в основном нанопланктонными илами. В остальных скважинах наблюдается снижение концентрации магния с глубиной. При этом возраст осадков на концентрацию магния влияет мало (см. рис. II.12). Средняя его концентрация в поровых водах плиоценовых, палеогеновых и меловых осадков одна и та же, но несколько понижена в четвертичных и миоценовых осадках. Две последние возрастные группы осадков отличаются также повышенной дисперсией концентрации магния. Это указывает на более значительное в них отклонение последней от химически равновесной, по сравнению с осадками других возрастных групп.

Наличие градиента концентрации магния указывает на его диффузию сверху вниз. Зависимость концентрации магния не от возраста водовмещающих осадков, а от глубины их нахождения ниже границы океанической воды с донными осадками указывает на то, что концентрация магния в поровых водах определяется расстоянием от источника питания — океанической воды. Эта особенность свойственна всем некарбонатным осадкам. Если же разрез слагается в основном карбонатными илами, то содержание магния в поровых водах таких осадков сравнительно однородно по всему разрезу и близко к химически равновесному с морской водой (скв. 10, 36, 42). Минимальные концентрации магния (менее 0,94 г/кг отмечены в турбидитах (граувакках, алевритах и алевролитах) и известковых цеолитных илах. В терригенных зеленовато-серых глинистых илах содержание магния не поднимается выше 1,20 г/кг. В пелагических красных глинистых илах оно нередко превышает 1,20 г/кг. Цеолитизация осадков (красных глин, кокколитовых и нанопланктонных илов) не влечет за собой непременное снижение концентрации магния в поровых водах этих отложений.

На рис. II.11 отчетливо проявляется симметрия кривых, характеризующих изменение концентрации кальция и магния с глубиной.

Концентрация кальция с глубиной возрастает, магния убывает. Если выразить отклонение концентрации кальция и магния от их средней концентрации в океанической воде в мг-экв/кг, то получим следующие величины:

Отклонение кальция	Отклонение магния
+ (1—2)	— (1,5—3)
+ (2—5)	— (4—12)
+ (20—40)	— (13—26)

Следовательно, существует количественное, хотя и грубо приближенное, соответствие между увеличением концентрации кальция и уменьшением концентрации магния. Исключение составляют поровые воды осадков, вскрытых скв. 30, где отклонению концентрации Ca^{2+} на 8—11 мг-экв/кг сопутствует отклонение концентрации Mg^{2+} на 40—45 мг-экв/кг. Точного соответствия в общем случае ожидать нельзя: водная фаза донных осадков представляет собой открытую систему, из которой кальций непрерывно диффундирует в океаническую воду, а магний, наоборот, из океанической воды в водную фазу осадков; и тот и другой элементы участвуют при этом в процессах массообмена с твердой фазой осадков, кинетика которых зависит от ряда факторов.

На рис. II.12 показано подобное, но противоположно направленное рассеяние концентраций кальция и магния относительно их средней концентрации в океанической воде. При этом характерно, что точки на диаграмме для магния располагаются ниже линии c_0, а точки на диаграмме для кальция группируются по обе стороны от этой линии. Это означает, что концентрация магния в поровых водах формируется только за счет магния океанической воды и может изменяться только в сторону уменьшения. Концентрация кальция в поровых водах случайно варьирует относительно c_0. Изменяться она может только в сторону увеличения, что предполагает массообмен с твердой фазой.

Таким образом, магний представляет собой неконсервативный компонент поровых вод донных осадков. На диагенетической стадии развития последних кальций глинистых и пылеватых илов, и в значительно меньшей степени карбонатных илов, обменивается на магний поровых вод, непрерывно возобновляемый диффузией из океанических вод. Это не означает, что на данной стадии кальций и магний неразрывно связаны в своей истории и не могут, по отдельности, участвовать в других реакциях. На возможность таких реакций указывают аутигенные минералы, например вторичный кальцит, палыгорскит, сепиолит и другие, обнаруживаемые в донных осадках. По предположению Дж. И. Древера [182], магний поровых вод замещает железо в структуре ряда глинистых минералов: на эту реакцию расходуется от 26 до 50% магния, ежегодно вносимого в океаны реками.

Вода океанов и морей с нормальной соленостью представляет собой неограниченный резервуар магния, однако для донных их осадков доломиты и доломитизированные осадки не характерны. Причина заключается, вероятно, в том, что биогенные карбонатные осадки океанов и морей являются, как указывалось выше, термодинамически равновесными относительно морской воды с нормальной соленостью. Поэтому эти осадки не могут поглощать до-

полнительные количества магния из такой воды. Равновесие нарушается в водоемах с резко повышенным содержанием растворенного магния. К последним относятся, в первую очередь, бассейны галогенеза.

КАЛИЙ

Растворенный в океанических водах калий находится в них в виде ионов K^+ [37]. Среднее их содержание равно 0,39 г/кг. В океаны калий поступает с твердым и жидким стоком с суши. В условиях морской среды он химически не активен и не образует химических осадков. Сорбируется глинистыми минералами со слоистой решеткой и поглощается морскими организмами, в основном растениями [26]. В глубоководных осадках самое высокое содержание калия свойственно пелагическим глинам (3,26% K_2O), меньше его в кремнистых илах (1,90% K_2O) и еще меньше в известковых (1,48% K_2O).

Концентрация калия в поровых водах глубоководных осадков варьирует от 0,15 до 0,80 г/кг, составляя в среднем 0,395 г/кг. Отклонение средней концентрации калия в поровых водах от средней его концентрации в океанической воде невелико (+1,28%) и полностью объясняется высокой температурой отпрессовывания осадков по сравнению с их температурой *in situ*.

Распределение частот концентрации калия (см. рис. II.3) характеризуется отрицательной косостью (кривая третьего типа) и сдвигом модальной и медианной концентрацией в сторону более высоких концентраций. Сдвиг этот обусловлен не геохимическими причинами, а указанным выше температурным эффектом. Отрицательная косость указывает на наличие в системе донные осадки — поровые воды систематического фактора, действующего в сторону снижения концентрации калия в поровых водах. Исходя из химических свойств калия в морской воде, можно предполагать, что снижение его концентрации в поровых водах является следствием сорбционного поглощения калия твердой фазой. Процесс этот идет по диффузионной кинетике в две стадии. На первой стадии калий поглощается по механизму физической адсорбции. Процесс этот протекает практически мгновенно и полностью завершается еще при падении частиц в океанической воде. На второй стадии происходит необратимая сорбция калия твердым веществом осадков, причем идет она, по всей вероятности, по внутридиффузионной кинетике. В одних сорбентах (типа монтмориллонитов) сорбционное поглощение калия лимитируется скоростью его диффузии в водных слоях решетки, в других (биотит, иллит, цеолит и пр.) — скоростью диффузии в кристаллической решетке. В первом случае коэффициенты диффузии калия должны иметь величину порядка 10^{-6} см^2/с [123, 170], а во втором случае характеризуются следующими числами:

Минерал	D, см²/с	
Биотит, флогопит	$\sim 10^{-10}$	[176]
Иллит	$\sim 10^{-20}$	
Анальцит	$\sim 10^{-7}$	[67]
Шабазит	$\sim 10^{-12}$	
Морденит	$\sim 10^{-13}$	

Коэффициенты диффузии калия достаточно высоки, если учесть время формирования осадков (миллионы и десятки миллионов лет). Поэтому концентрация калия в поровых водах от

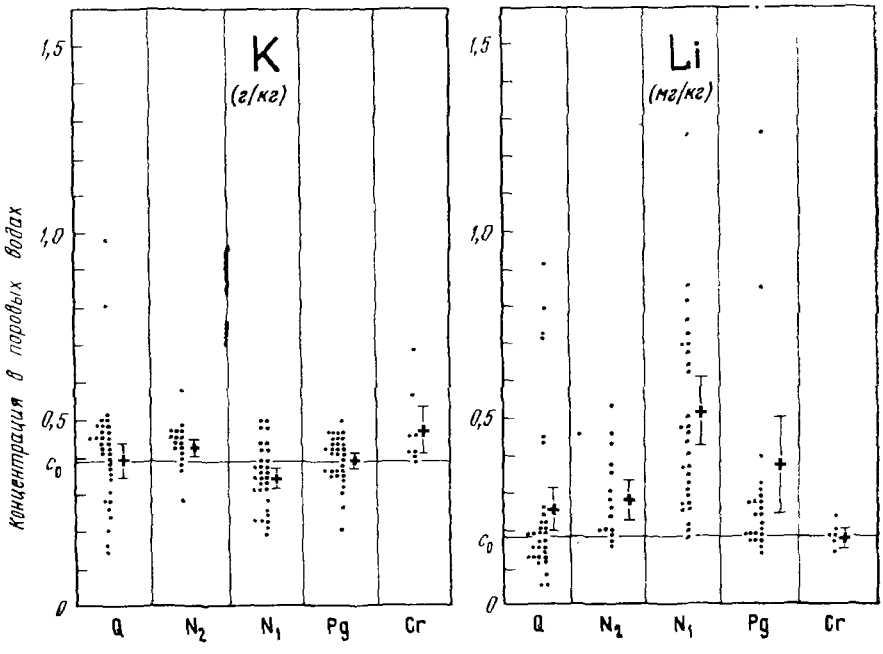


Рис. II.13. Статистическая матрица иона калия и лития
(условные обозначения см. на рис. II.10)

геологического возраста водовмещающих осадков практически не зависит (рис. II.13). Однако она зависит от расстояния места опробования поровых вод от источника калия — океанической воды, что хорошо видно на рис. II. 2 и II. 14.

Из рис. II.14 следует, что: 1) концентрация калия с глубиной не изменяется или снижается незначительно (скв. 6, 10, 34, 42); 2) уменьшается относительно заметно (скв. 27, 30); в последнем случае концентрация калия уменьшается сверху вниз по кривой вогнутого типа. Это означает, что калий диффузионно мигрирует сверху вниз, поглощаясь при этом твердой фазой. Сте-

пень поглощения зависит от минералогического состава осадков. Она минимальна в осадках, в составе которых преобладают биогенные карбонаты (скв. 10, 42) и повышена в серовато-зеленых глинистых илах и алевритовых осадках, особенно если в них присутствует аутигенный глауконит. Наличие в осадках цеолитов на концентрацию калия, по-видимому, не влияет. В поровых водах

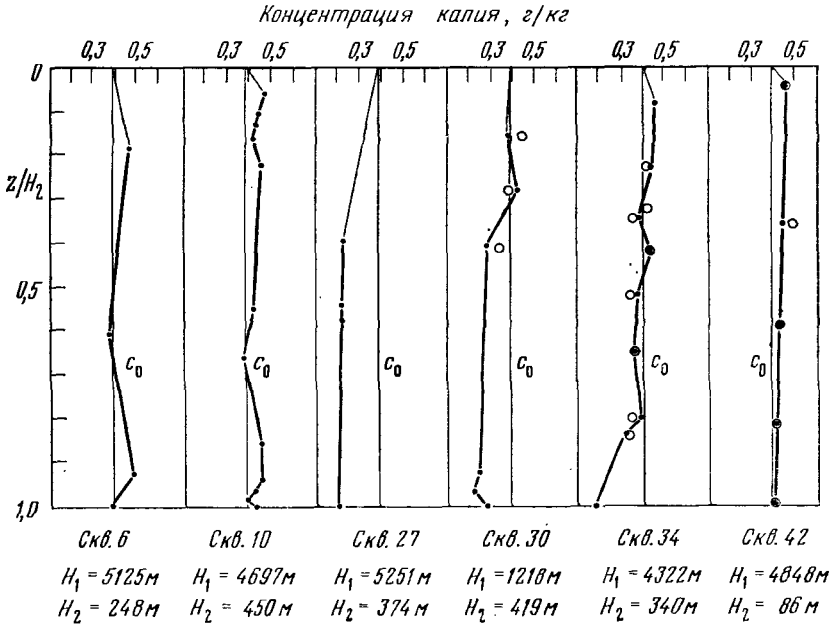


Рис. II.14. Зависимость концентрации ионов калия в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины
(условные обозначения см. на рис. II.9)

нанопланктонных и кокколитовых илов содержание калия, как правило, превышает 0,39 г/кг. Это объясняется, вероятно, тем, что калий в этих осадках связан менее прочно, чем в серо-зеленых глинах и в процессе отпрессовывания (при t=20—25° С) переходит в жидкую фазу. В природной обстановке содержание калия в поровых водах этих осадков приближается, вероятно, к его содержанию в морской воде.

Следовательно, калий представляет собой неконсервативный компонент океанической воды, концентрация которого в поровых водах контролируется диффузионной его миграцией из океанической воды и сорбционным поглощением минеральной фазой осадков, особенно некоторыми аутигенными минералами (глауконит).

ЛИТИЙ

В морской воде литий находится в виде ионов Li^+, концентрация которых в среднем равна 0,18 мг/кг. Поступая в океаническую воду с речным стоком, литий осаждается с железомагнезиальными силикатами [145]. Морскими организмами Li не концентрируется, встречается он в последних не всегда, а когда присутствует, то в количествах не свыше 0,05% [26,263]. В пелагических глинистых осадках содержание Li равно в среднем 0,005% [26]. В противоположность калию, литий в разбавленных водных растворах щелочных элементов монтмориллонитами и гидрослюдами сорбируется, вероятно, слабо, так как обладает наиболее низкой из всех щелочных катионов обменной способностью. С анионами морской воды (Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, F^-, HCO_3^- и др.) образует хорошо растворимые соединения, поэтому химически не осаждается. Например, произведения растворимости наименее растворимых соединений лития, Li_2CO_3 и LiF равны $10^{-2,4}$ и $10^{-2,3}$ соответственно [173].

В поровых водах концентрация лития варьирует от 0,05 до 1,70 мг/кг, составляя в среднем 0,34 мг/кг. Модальная и медианная концентрация равны 0,20 и 0,23 мг/кг соответственно. Две последние величины незначительно отличаются от средней концентрации Li в морской воде. Отличие это обусловлено методическими погрешностями ($t_{\text{отпрессовывания осадков}} > t_{\text{осадков in situ}}$).

Распределение частот концентрации лития характеризуется положительной косостью, что указывает на тенденцию лития переходить из твердой фазы в жидкую (см. рис. II. 3). Концентрация лития в поровых водах зависит от глубины нахождения ниже поверхности донных осадков (рис. II.15).

Изменение концентрации лития с глубиной характеризуется кривыми трех типов: а) концентрация лития уменьшается сверху вниз по кривым вогнутого типа (скв. 10 и 42; зигзаги по разрезу скв. 10 связаны, вероятно, с методическими погрешностями, которые могут быть очень значительными: это очевидно из сравнения данных двух исследовательских групп по скв. 34); б) концентрация лития возрастает сверху вниз по вогнутой кривой (скв. 30); в) концентрация лития возрастает сверху вниз по выпуклой кривой (скв. 27 и 34).

Исходя из теории гидрогеохимических полей, можно предполагать, что в первом случае литий диффундирует сверху вниз, во втором случае — снизу вверх, а в третьем — выделяется в поровые воды из вмещающих их осадков на глубинах от $z/H_2 \approx 0,3$ до $z/H_2 \approx 1,0$ (скв. 27) и до $z/H_2 \approx 0,8$ (скв. 34; ниже данные опробования не достоверны), а на глубинах $z/H_2 < 0,3$ диффундирует к поверхности осадков. В скв. 10 на глубине ~ 50 м ($z/H_2 \approx 0,2$) имеется максимум концентрации лития. Анализ данных по перечисленным выше скважинам, а также по всем остальным скважинам разрезов 1—5 показывает, что наибольшие концентрации

лития связаны с миоценовыми осадками, откуда он диффундирует и вверх, и вниз.

В скв. 10 миоценовые осадки залегают на глубине от ≈30 до ≈53 м, в скв. 30 на глубинах свыше 365 м ($z/H_2=0{,}87$), в скв. 27 на глубинах от 141 до 249 м (с глубин 249—369 м керн не поднят), в скв. 34 от ≈150 до ≈350 м (z/H_2 от 0,4 до 0,9), разрез

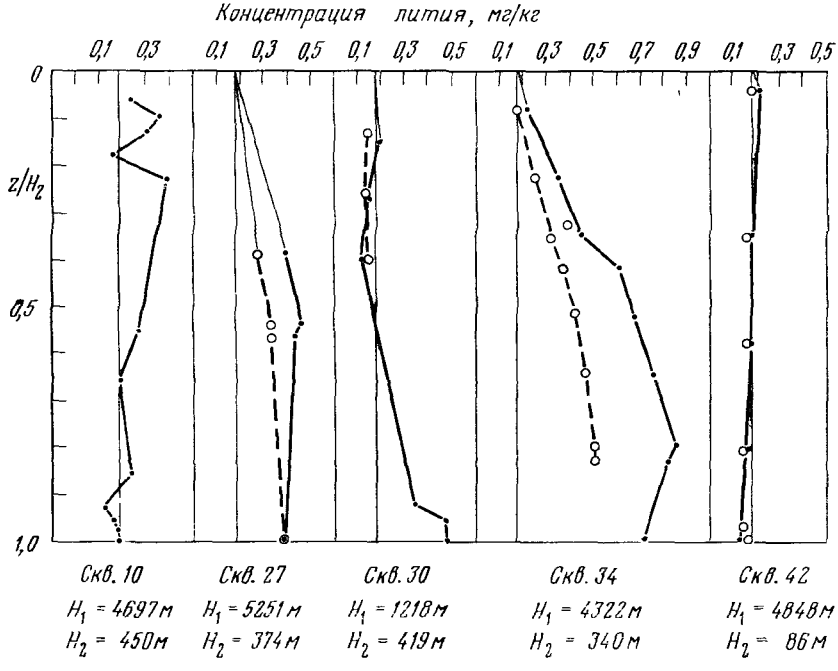


Рис. II.15. Зависимость концентрации ионов лития в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины
(условные обозначения см. на рис. II.9)

скв. 42 слагается олигоценовыми и эоценовыми осадками. Во всех этих скважинах, за исключением скв. 42, миоценовые осадки выступают в роли источника лития, причем кривые $c_{Li}=f(z/H_2)$ точно характеризуют расположение этих источников и области диффузионного его переноса. Аналогичная картина наблюдается и в других скважинах разрезов 1—5.

На продуцирование лития миоценовыми осадками указывает также расположение точек на рис. II.13. На этом рисунке видно отклонение средней концентрации лития в поровых водах миоценовых осадков от осадков других возрастных групп. Если в поровых водах миоценовых осадков средняя концентрация лития равна 0,52 мг/кг, то в водах четвертичных осадков она состав-

ляет 0,25, в плиоценовых 0,28, в палеогеновых 0,37 (а без трех экстремальных значений, очевидно, не связанных с совокупностью остальных точек, 0,25 мг/кг) и в меловых 0,18 мг/кг. Стандартное отклонение *s*, характеризующее рассеяние точек, у поровых вод миоценовых осадков равно 0,30, у четвертичных осадков 0,25, у плиоценовых 0,11, у палеогеновых 0,37 (а без трех экстремальных значений 0,17), у меловых осадков 0,03 мг/кг. Повышенное рассеяние точек в миоценовой возрастной группе пород указывает на относительно повышенную интенсивность и кинетическую неоднородность процессов освобождения лития из минеральной фазы осадков, на относительную удаленность системы донные осадки — поровые воды от равновесного состояния.

Учитывая значительный абсолютный возраст миоценовых осадков (более 12 млн. лет), следует предполагать, что лимитирующей стадией массопередачи из твердой фазы в жидкую является стадия диффузии ионов лития в кристаллической решетке твердой фазы, так как коэффициенты диффузии лития в водной фазе глинистых паст относительно высоки ($4 \cdot 10^{-6}$ см^2/сек при 25° С).

Повышенные концентрации лития в поровых водах миоценовых осадков регионально не локализованы и встречаются как в Атлантическом, так и в Тихом океанах. Однако наиболее высокие его концентрации (более 1 мг/л) отмечены только в экваториальной полосе Атлантического океана, протягивающейся вдоль северо-восточного побережья Южной Америки от широты мыса Калканьяр до Карибского моря.

Генезис донных осадков миоценового возраста, вероятно, не является фактором, контролирующим распределение концентрации лития в поровых водах: повышенные концентрации свойственны как глинистым, так и биогенным илам. Средняя концентрация лития в поровых водах биогенных илов равна 0,46 мг/кг, в глинистых 0,49 мг/кг. Среди глинистых разностей миоценовых осадков выделяются повышенной литиеносностью зеленовато-серые илы: средняя концентрация лития в поровых водах этих осадков равна 0,72 мг/кг, в красных глинах 0,22 мг/л, в алевролитах 0,43 мг/кг.

Эти особенности в распределении лития в поровых водах глубоководных отложений позволяют считать, что литий миоценовых пород генетически не связан с региональными факторами. Представляется вероятным, что повышенные его концентрации в этих осадках обязаны своим возникновением вулканогенным процессам и, в частности, петрохимическим особенностям продуктов миоценового вулканизма. Эти продукты как будто бы отличаются повышенной литиеносностью. На это указывают, например, литиеносные озера Калифорнии, литий которых генетически связан со щелочными полевыми шпатами интрузивных и вулканогенных пород [115]. На связь повышенных концентраций лития в поровых водах данных осадков Тихого океана с железо-магне-

зиальными силикатами вулканогенных разностей осадков указывает В. И. Чайников [145].

Таким образом, *литий* является неконсервативным компонентом поровых вод донных осадков, геохимическая история которого определяется палеогеографическими условиями миоценовой эпохи и последующими процессами массопереноса в водной фазе осадков.

БРОМ

В океанической воде бром находится в виде ионов Br^-, средняя концентрация которых равна 66 мг/кг. Бром близок по своим химическим свойствам к хлору, поэтому в природной обстановке мирового океана геохимическая судьба этих элементов сходна, на что указывает, в частности, постоянство отношения Cl/Br при любой солености океанических и морских вод. Однако при существенном изменении природной обстановки, например при испарительном концентрировании морской воды, начинается фракционирование всех галогенидов и в том числе хлора и брома. Это влечет за собой варьирование величины Cl/Br в очень широких пределах, от 30 до 10 000 [26]. Бром извлекается из океанической воды многими морскими организмами и вместе с ними захороняется в морских илах. Как показали исследования О. В. Шишкиной [148], основное количество брома в осадках содержится в иловой воде (от 82 до 93% всего брома в осадках), а остальной бром прочно связан органическим веществом осадков и освобождается только при разложении последнего. Концентрация брома в поровых водах донных осадков соответствует его концентрации в морской и океанской воде [129, 148], но в осадках, обогащенных органикой, может быть несколько повышенной [148].

Концентрация брома в поровых водах донных осадков, полученных бурением с борта «Гломар Челленджер» на разрезах 1—5, варьирует от 65 до 80 мг/кг и в среднем равна 68 мг/кг. Модальная и медианная величины концентрации брома равны 67,1 и 67,3 мг/кг соответственно. Их отклонение от средней концентрации брома в океанской воде объясняется методическими погрешностями ($t_{\text{отпрессовывания осадков}} > t_{\text{осадков in situ}}$).

Распределение частот концентрации брома близко к симметричному, а малая величина коэффициента вариации (4,17%) указывает на вероятную его близость к нормальному распределению. Проверка этой гипотезы для концентраций брома менее 70,5 мг/кг посредством критерия хи — квадрат показала, что гипотеза о нормальном распределении частот концентрации брома может быть принята с очень высокой, более 0,20, вероятностью. Это означает, что варьирование концентрации брома в пределах от 65 до 70,5 мг/кг носит случайный характер и не подвержено влиянию какого-либо систематического фактора.

Концентрации более 70,5 мг/кг единичны и в большинстве случаев несомненно являются результатом методических погрешностей, так как на кривых $c_{Br}=f(z/H_2)$ образуют единичные «пики» концентраций в осадках самого различного возраста. Эти погрешности при определении концентрации брома в поровых водах очень велики, что ясно из сопоставления данных двух исследовательских групп (рис. II.16).

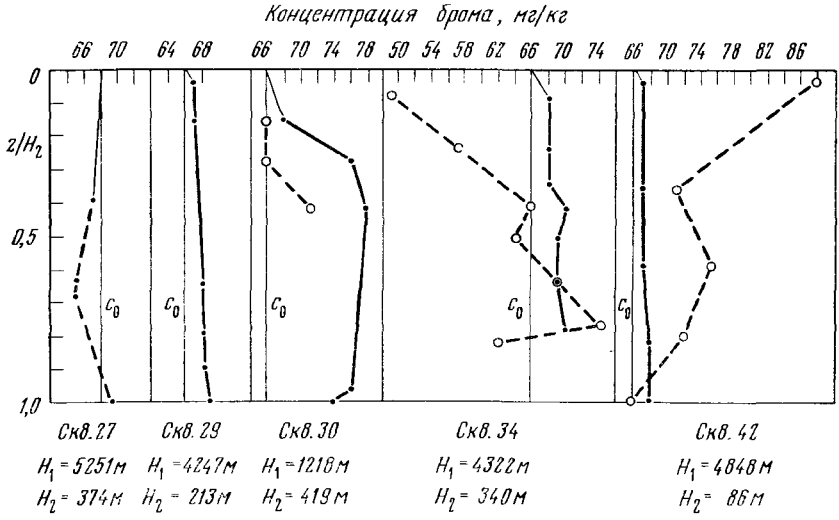


Рис. II.16. Зависимость концентрации ионов брома в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины
(условные обозначения см. на рис. II.9)

Вероятно, единственно достоверным примером закономерного изменения концентрации брома с глубиной являются донные осадки, вскрытые скв. 30 (см. рис. II.16) в Карибском море. Осадки четвертичного, плиоценового и миоценового возраста представлены на глубинах от 50 до 327 м зеленовато-серыми известковистыми глинами, слегка пылеватыми, а на глубинах от 366 до 430 м серыми алевролитами с глинистым цементом. До глубины около 120 м ($z/H_2=0{,}28$) осадки совершенно неуплотнены, некоторые их прослои характеризуются текучестью. Ниже указанной глубины плотность осадков скачкообразно увеличивается, осадки отличаются относительно высоким содержанием органического углерода, от 0,2 до 0,7%*. Возможно, что выделение брома из осадков, фиксируемое по его повышенной концентрации и распределению по выпуклой кривой, явилось следствием уплот-

* В большинстве случаев в глубоководных осадках содержится органического углерода менее 0,1%.

нения осадков с сопутствующим разложением органического вещества, в них захороненного.

Содержание брома в поровых водах от геологического возраста водовмещающих пород не зависит (рис. II.17). В миоценовых отложениях наблюдается варьирование концентрации брома, что характерно и для некоторых других элементов (литий, маг-

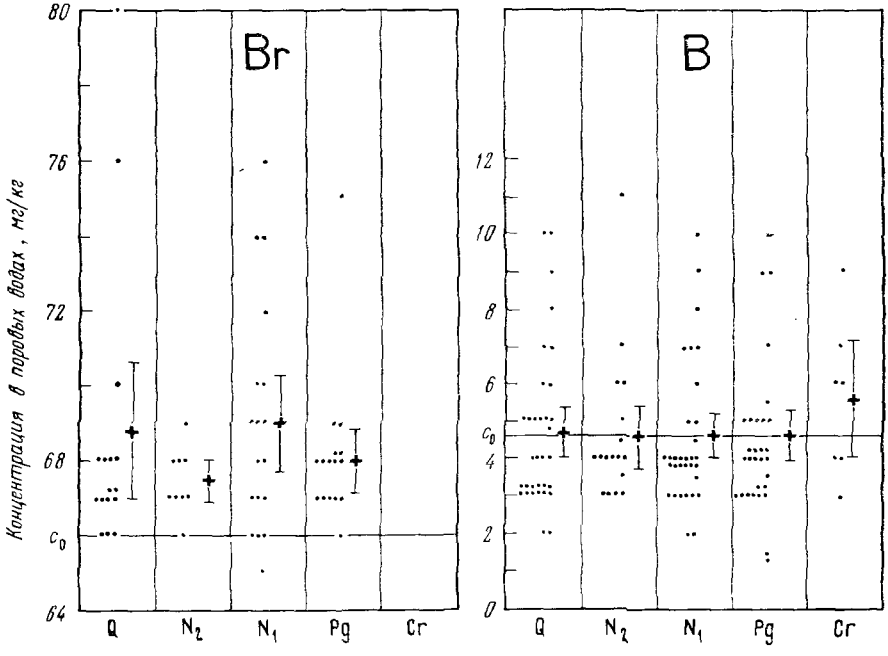


Рис. II.17. Статистическая матрица концентрации ионов брома и бора (условные обозначения см. на рис. II.10)

ний) и обусловлено, вероятно, минералого-геохимическими особенностями этих осадков.

Из изложенного следует, что в поровых водах глубоководных осадков бром является, как правило, консервативным элементом хотя локально, в местах накопления органического вещества, он может быть и неконсервативным. В первом случае концентрация в поровых водах соответствует его концентрации в океанической воде, с которой он переходит в осадки. Во втором случае появляется дополнительный источник брома в виде твердой фазы, обогащенной бромоносным органическим веществом.

БОР

В океанической воде бор находится в виде недиссоциированной борной кислоты H_3BO_3 и в виде комплексного иона $H_2BO_3^-$ [37]. А. П. Виноградов [26] указывает на то, что бор в морской

воде присутствует в виде полигидратного комплекса борной кислоты и органического вещества. В океанических водах и в водах открытых морей содержание бора в среднем равно 4,6 мг/кг и варьирует в зависимости от солености, так что отношение $B/Cl = 2{,}30 \cdot 10^{-4}$ остается неизменным при любом разбавлении морской воды. Бор извлекается из воды морскими организмами, но содержится в них в количествах, не превышающих 0,05% [263]. Содержание его в пелагических глинистых осадках океанов в среднем составляет, по данным многих исследователей, 0,013% бора на сухой ил [26]. Основным его носителем в этих илах является наиболее тонкая их фракция иллитового состава [141]. Относительно повышенные концентрации бора отмечаются в современных аутигенных силикатных минералах [90].

В поровых водах глубоководных осадков океанов содержание бора варьирует от 1,3 до 11 мг/кг, составляя в среднем 4,7 мг/кг. Модальная и медианная его концентрация равны соответственно 3,3 и 3,4 мг/кг. Подвижность бора в системе твердая фаза — водная фаза находится в очень сильной зависимости от температуры, поэтому при отпрессовывании глубоководных осадков содержание бора в поровых водах, вероятно, должно повышаться по сравнению с его содержанием в осадках *in situ*. Экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют. Если предположение верно, то существенный сдвиг модальной концентрации бора в области пониженных его концентраций следует рассматривать как указание на очень значительное поглощение бора поровых вод твердой фазы осадков.

Распределение частот концентрации бора характеризуется, с одной стороны, положительной асимметрией и, с другой стороны, сдвигом модальной концентрации бора от его концентрации в океанической воде в область пониженных концентраций (см. рис. II.3). Эти особенности выделяют бор из всех других элементов, кроме стронция, которому они также свойственны, но выражены менее отчетливо. Не исключено, однако, что сдвиг этот в обоих случаях обусловлен одной и той же причиной: не увеличением, а уменьшением концентрации бора (и стронция) в процессе отпрессовывания. Экспериментально такое явление было обнаружено для магния и кальция [164].

Содержание бора в поровых водах не зависит от возраста водовмещающих осадков (см. рис. II.17), а варьирование его концентрации однородно в осадках всех возрастных групп.

С глубиной концентрация бора в общем уменьшается, но имеются и исключения (см. рис. II.2), которые при более детальном анализе оказываются кажущимися. Это ясно из рис. II.18, где показаны характерные кривые изменения концентрации бора с глубиной. В разрезе только одной из шести скважин концентрация бора с глубиной не изменяется и очень близка к его средней концентрации в океанической воде (скв. 42). Осадки, вскрывае-

мые этой скважиной, имеют палеогеновый возраст и слагаются радиоляриевыми и нанопланктонными илами.

Биогенными осадками слагается также разрез скв. 10, но в этом случае преобладающее значение принадлежит кокколитовым илам, которые только в нижней половине разреза сменяются фораминиферо-нанопланктонными и доломитизированными мергелистыми илами. В разрезе скв. 10 концентрация бора с глу-

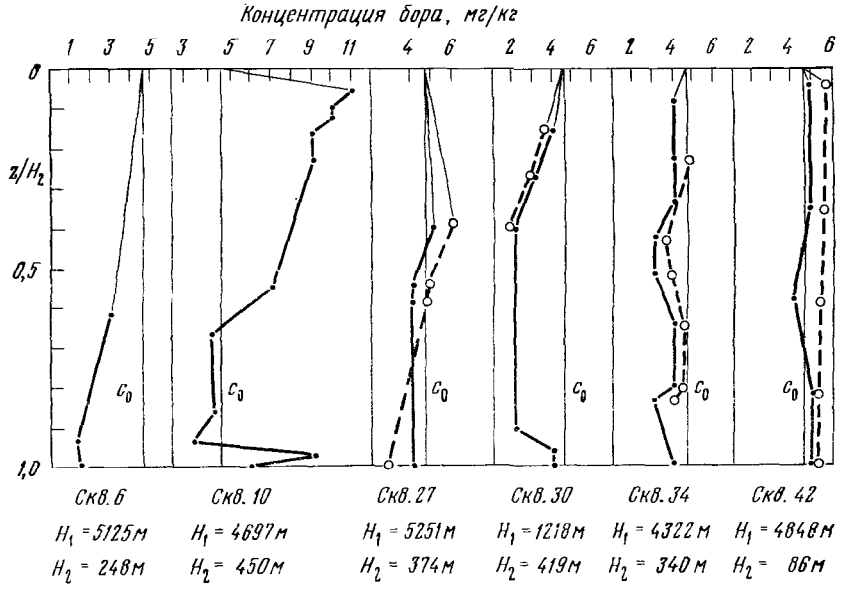


Рис. II.18. Зависимость концентрации ионов бора в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины
(условные обозначения см. на рис. II.9)

биной уменьшается, но не от концентрации, свойственной океанической воде, а от существенно более высокой (11 мг/кг), фиксированной в поровых водах плиоценовых осадков (палевокоричневый кокколитовый ил). Причины появления столь высокой концентрации бора в поровых водах не ясны. Близкая по величине концентрация бора отмечается еще только в одной скважине (35), в которой плейстоценовые известковистые цеолитные глины на глубине более 350 м содержат 9—10 мг/кг бора.

Во всех других скважинах — в их разрезах преобладают пелагические глинистые илы — концентрация бора в поровых водах с глубиной не меняется (скв. 32, 33, 34 и др., в которых концентрация бора равна 3—4 мг/кг), либо же уменьшается сверху вниз по вогнутым кривым, по-видимому, от концентрации, свойственной океанической воде (скв. 6, 27, 30 и др.). В этом случае бор должен диффундировать сверху вниз, из океанической воды

в поровые воды. Из последних он извлекается глинистыми осадками, в которых может необратимо замещать алюминий в тетраэдрах диоктаэдрических слюд* [44]. В какой-то мере бор может, вероятно, поглощаться и кремнистыми осадками.

В разрезе некоторых скважин наблюдается локальное повышение концентрации бора в поровых водах, которое нельзя объяснить методическими погрешностями (например, скв. 34, в интервале z/H_2 от 0,4 до 0,6). Возможно, что это явление обусловлено относительно невысокой диффузионной подвижностью органических комплексов борной кислоты.

Концентрация бора в поровых водах непосредственно не коррелируется с минерало-литологическими особенностями водовмещающих осадков. Тем не менее можно отметить, что концентрации бора выше 8 мг/кг присущи только биогенным илам и при этом в основном карбонатным. В радиоляриевых илах концентрация бора варьирует от 3,5 до 5,0 мг/кг, но иногда снижается до 2—3 мг/кг. Зеленовато-серые глины и меловые осадки содержат бор, как правило, в концентрациях от 3,5 до 5 мг/кг, но иногда в концентрациях менее 3 мг/кг и более 6 мг/кг. Содержание бора в «красных» глинах варьирует от 2 до 8 мг/кг, причем наиболее часто встречаются концентрации в интервалах 2—3 и 5—8 мг/кг.

Следовательно, бор представляет собой неконсервативный компонент поровых вод, основным источником которого является океаническая вода. Локальное обогащение поровых вод бором происходит за счет некоторых биогенных осадков, например кокколитовых илов. Однако в системе твердая фаза донных осадков — поровые воды преобладают процессы необменного поглощения бора глинистыми минералами. По сравнению с другими элементами поровых вод эти процессы отличаются замедленностью, что, вероятно, связано с пониженной диффузионной подвижностью в водной фазе осадков органических комплексов борной кислоты.

СТРОНЦИЙ

В морской воде стронций находится в виде ионов Sr^{2+} и нейтральных комплексов $SrSO_4^0$ [37]. Среднее содержание стронция равно 8 мг/кг. Растворимость его солей в морской воде невелика, тем не менее последняя стронцием не насыщена (в ней содержится около 20% Sr от концентрации насыщения наименее растворимой в морской воде соли, $SrSO_4$). Поэтому химическое осаждение солей стронция из морской воды происходит только в особых условиях — в процессах морского галогенеза, а в донных океанических осадках стронциевые минералы отсутствуют. В океанической

* Главным носителем бора в глинистых фациях галогенных отложений также являются гидрослюды, причем содержание в них бора на порядок превышает его содержание в монтмориллонитах, каолинитах и хлоритах [93, 141].

гидросфере геохимическая история стронция во многом определяется историей кальция: стронций соосаждается с карбонатными солями кальция, особенно с арагонитом. Уже в процессе этого соосаждения происходит фракционирование кальция и стронция: в морской воде отношение Ca/Sr отличается постоянством и равно в среднем 50, а в морских карбонатных илах оно возрастает до 100—200 и более [26]. Вероятной причиной снижения концентрации стронция является его выщелачивание при погружении скелетных остатков морских организмов через толщу океанской воды (см. магний). Поскольку первичные карбонаты кальция в донных океанических осадках имеют биогенное происхождение, то и стронций в этих осадках имеет в основном такое же происхождение. Его содержание в известковых илах составляет в среднем 0,111%, в кремнистых 0,0230, а в пелагических глинах 0,045% [26].

В поровых водах глубоководных донных осадков содержание стронция варьирует от 4 до 51 мг/кг и в среднем равно 11 мг/кг. Модальная и медианная его концентрации равны соответственно 7,3 и 8,4 мг/кг. Отклонение модальной концентрации от средней концентрации Sr в морской воде обусловлено, вероятно, повышенной температурой отпрессовывания осадков по сравнению с их температурой *in situ* (см. кальций).

Распределение частот концентрации стронция (см. рис. II.3) имеет положительную косость. Это указывает на то, что на случайное варьирование концентрации стронция накладываются процессы, изменяющие его содержание в сторону увеличения. Такими процессами могут быть только процессы массообмена между твердой и жидкой фазами донных осадков. Характерно наличие единичных сильно повышенных значений концентрации Sr, что отличает статистические распределения Sr и Ca.

Содержание стронция с глубиной в общем возрастает (см. рис. II. 2), однако зависимость эта выражена не отчетливо, так как по ряду скважин концентрация стронция с глубиной не изменяется или даже снижается (скв. 42 и 10 на рис. II.19). В разрезе большинства скважин она с глубиной возрастает (скв. 6, 27, 30, 34 и на рис. II.19).

Сопоставление кривых (см. рис. II.19) показывает, что: 1) концентрация стронция в поровых водах близка к концентрации его в морской воде и с глубиной не изменяется в скважинах, разрез которых образуют радиоляриево-нанопланктонные (скв. 42) или фораминиферовые (скв. 36) илы, плейстоценово-палеогенового возраста; 2) концентрация Sr во всех случаях уменьшается или увеличивается до ее значения, свойственного морской воде; 3) в скв. 10 уменьшение концентрации Sr происходит сверху вниз в толще постпалеогеновых осадков, в составе которых преобладают биогенные илы, преимущественно кокколитовые (распределение Sr в разрезе этой скважины очень близко повторяет распределение Li); 4) во всех остальных скважинах кон-

центрация Sr уменьшается снизу вверх по кривым вогнутого типа, что указывает на диффузионную его миграцию в водной фазе осадков снизу вверх. Источниками стронция являются в этом случае осадки разного возраста (от плиоценовых до меловых) и разного литологического состава (диатомово-кокколитовые илы, глинистые алевролиты, мергелистые и меловые осадки, зеленовато-серые глины и пр.). Характерно, что наиболее высокие кон-

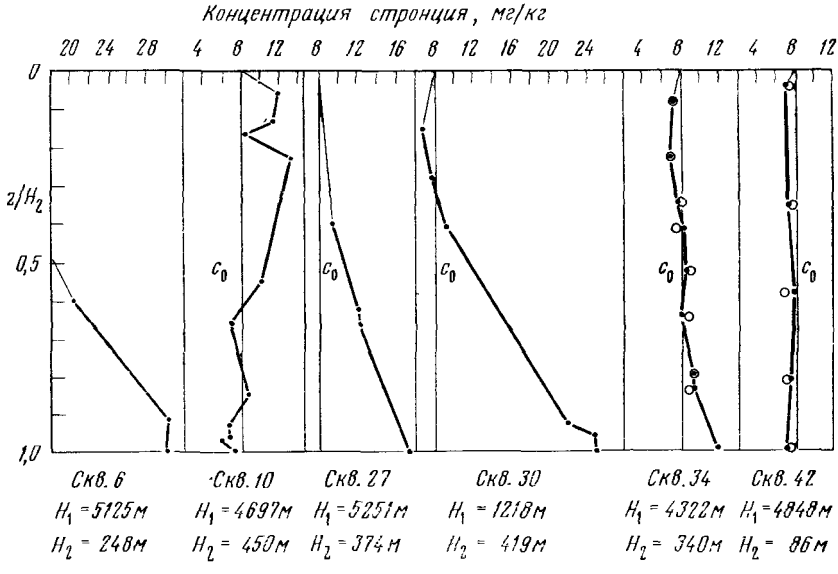


Рис. II.19. Зависимость концентрации ионов стронция в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины
(условные обозначения см. на рис. II.9)

центрации стронция и лития в поровых водах наблюдаются в одних и тех же скважинах, в одних и тех же осадках и коррелируются с минимальными концентрациями сульфатных ионов.

Независимость концентрации стронция в поровых водах от геологического возраста водовмещающих осадков очевидна из рис. II. 20, на котором доверительные интервалы для средних концентраций в разных возрастных группах осадков перекрывают друг друга. Однако дисперсия концентрации стронция в поровых водах миоцена и палеогена явно превышает дисперсию в четвертичных и плиоценовых осадках. Причины могут быть две: 1) по мере диагенетического старения осадков увеличивается переход стронция из твердой фазы в жидкую; 2) геохимическая специфика осадков миоценового и палеогенового возраста обязана своим возникновением палеогеографическим особенностям этих эпох. Более вероятной представляется вторая причина, так как экстремальные

концентрации Sr (>20 мг/кг) наблюдаются в поровых водах не всех осадков, а преимущественно в биогенных илах (диатомовых, кокколитовых, меловых, мергелистых) и в алевритах. В двух случаях повышенные содержания стронция фиксированы в серовато-зеленоватых пылеватых и песчанистых глинах, содержащих глауконит. Возможно, однако, что в этих случаях источники строения рас-

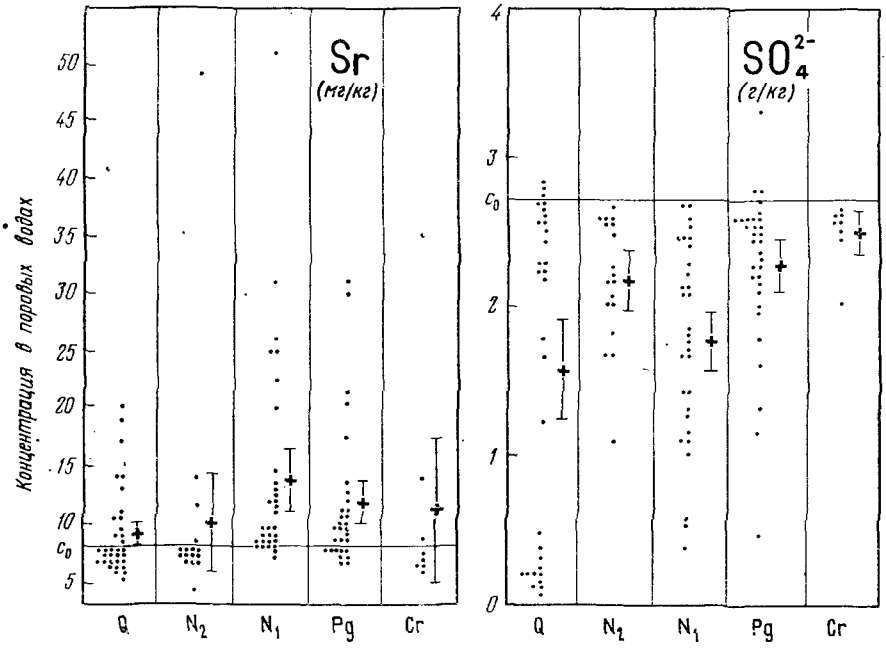


Рис. II.20. Статистическая матрица концентрации ионов стронция и SO_4^{2-}
(условные обозначения см. на рис. II.10)

полагаются за пределами названных осадков (соответствующие фактические данные отсутствуют). Это следует из того, что концентрация стронция в поровых водах «красных» и «серовато-зеленых» глин, а также радиоляриевых илов в норме не превышает 15,8 и 10 мг/кг соответственно.

Следовательно, в поровых водах глубоководных океанических осадков стронций является неконсервативным элементом, локально переходящим из твердой фазы осадков в жидкую и диффузионно-мигрирующим в последний.

СЕРА

В океанической воде сера находится в виде ионов SO_4^{2-} и $NaSO_4^-$, а также в виде электрически нейтральных пар $MgSO_4^0$ и $CaSO_4^0$. Распределение этих сульфатных форм в зависимости от

температуры и давления характеризуют следующие экспериментальные данные Кестера и Питковича [210], приведенные в табл. II. 4.

Таблица II.4

Содержание сульфатных форм в морской воде в зависимости от температуры и давления

t° C	P, кгс/см²	Процент от общего содержания сульфатов в морской воде			
		SO_4^{2-}	$NaSO_4^-$	$MgSO_4^0$	$CaSO_4^0$
25	1	39	38	19	4
2	1	28	47	21	4
2	1000	39	32	24	5

Среднее содержание всех этих форм составляет в сумме 2,71 г/кг (2,79 г/л). Локально, главным образом во внутриконтинентальных морях, обнаруживаются Na_2SO_3, H_2S и органические соединения серы, а также продукты их диссоциации [26]. Сероводород является продуктом биохимической редукции сульфатных ионов в морской воде и донных осадках. В Черном море механизм сульфат-редукции был всесторонне исследован П. Т. Данильченко и Н. И. Чигириным [43], которые установили, что 99,4—99,6% всего сероводорода в этом море генетически связано с этим процессом, а ~0,5% с разложением органического вещества. Последние исследования с использованием природных изотопов органического углерода показали, что разложение органического вещества дает начало 3—5% H_2S от общего его содержания [181]. Распределение H_2S в вертикальном разрезе Черного моря характеризуется выпуклой кривой (рис. II.21). H_2S генерируется не только в донных осадках*, но и в массе свободной воды. Это следует из того, что конвективные процессы на глубинах более 30 м замедлены: полное обновление вод

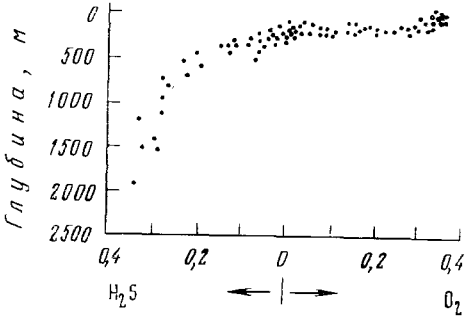


Рис. II.21. Распределение концентрации H_2S и O_2 (ммоль/л) в вертикальном разрезе Черного моря (по Deuser [181])

* Некоторые исследователи, например А. Е. Крисс [76а], считают, что H_2S образуется в толще донных осадков, откуда переходит в морскую воду.

Черного моря на этих глубинах осуществляется за время более 2500 лет [263].

В верхнем слое зоны сероводородного заражения Черного моря мощностью 50—80 м, где сосуществует сероводород и кислород, идет обратный процесс — окисление поступающего снизу H_2S до сульфата и тиосульфата. Сероводород окисляется химическим путем в количестве до 0,5—1,0 г H_2S/сут·м^2. Бактерии в этом случае способствуют доокислению сульфидной группы тиосульфата [125].

Соли серной кислоты хорошо растворимы, поэтому их химическое осаждение из морской воды может происходить только в условиях, свойственных бассейнам галогенеза. Годовой приток серы с речным стоком и в виде вулканических дымов обеспечивает постоянство содержания серы в морской воде. Морские организмы в процессе метаболизма используют до 10^{15} г серы ежегодно [26]. Содержание в них серы варьирует от 0,30 до 3,30% и в среднем составляет 1,15% в водорослях и 0,89% в животных организмах [209]. По данным исследований донных осадков Тихого океана у побережья Калифорнии [209] и донных осадков Калифорнийского залива [160] суммарное содержание серы как в окисленных, так и в восстановленных осадках во много раз превышает теоретически ожидаемое ее содержание, если считать, что она является продуктом захоронения морской воды и локально достигает 1% и более от сухого веса осадков. Сера в осадках может находиться в виде SO_4^{2-}, S^{2-}, S^0, а также в виде серы пирита и органического вещества. Основное количество серы содержится в пиритах. В поровых водах при pH и Eh, свойственных морским осадкам, сульфидная сера находится в виде ионов HS^- и в виде H_2S [160].

Содержание сульфатной серы в поровых водах глубоководных донных осадков океанов варьирует от 0,06 до 3,30 г/кг и в среднем равно 2,0 г/кг. Модальная и медианная ее концентрации равны 2,52 и 2,78 г/кг соответственно. Близость модальной концентрации к средней концентрации сульфатной серы в океанической воде указывает на то, что последняя является основным источником сульфатной серы в поровых водах. Отклонение модальной концентрации SO_4^{2-} в меньшую сторону является результатом методических погрешностей ($t_{\text{отпрессовывания осадков}} > t_{\text{осадков in situ}}$).

Распределение частот концентрации SO_4^{2-} в поровых водах характеризуется резко выраженной отрицательной асимметрией (см. рис. II. 3), что указывает на наличие в донных осадках фактора, обусловливающего снижение концентрации SO_4^{2-} в поровых водах.

Это снижение в общем случае коррелируется с глубиной залегания осадков ниже дна океана (рис. II. 2 и II. 22). Оно особенно резко проявляется на глубинах более 300 м во всех скважинах, исключая скв. 10, разрез которой сложен преимущественно биогенными осадками палеогенового и мелового возраста.

Изменение концентрации сульфатной серы с глубиной характеризуется кривыми трех типов (см. рис. II. 22): 1) концентрация ионов SO_4^{2-} близка к их концентрации в морской воде и варьирует в вертикальном разрезе осадков случайно (скв. 10 и 42); пиковые концентрации SO_4^{2-} являются, по-видимому, в этих и других скважинах результатом методических погрешностей, на что указывает сопоставление данных двух исследовательских групп

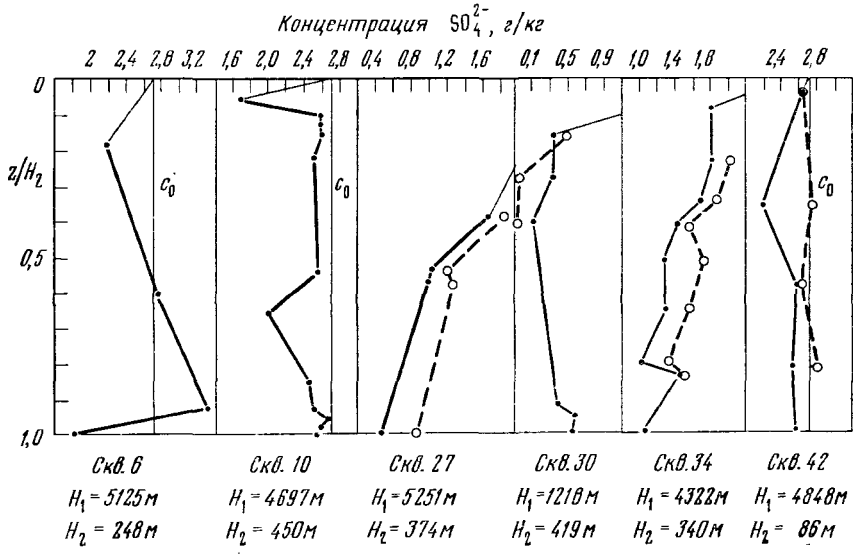


Рис. II.22. Зависимость концентрации сульфатных ионов в поровых водах глубоководных осадков от относительной глубины
(условные обозначения см. на рис. II.9)

(скв. 27, 30, 34 и 42); 2) концентрация снижается сверху вниз по кривым вогнутого типа (скв. 27, 30, 34); снижение особенно значительно в скв. 27 и 30: на глубинах 340—390 м концентрация SO_4^{2-} в скв. 27 и 30 равна 0,45 и 0,38 г/кг соответственно, а в скв. 34 1,14 г/кг; 3) вид кривой установить нельзя из-за методических погрешностей (скв. 6). По другим скважинам разрезов 1—5 наблюдаются те же закономерности.

Следовательно, в тех случаях, когда в осадках резко преобладают биогенные илы донеогенового возраста, поровые воды содержат SO_4^{2-} в концентрации, близкой к концентрации в океанической воде, причем содержание SO_4^{2-} от глубины, вероятно, не зависит. Если в осадках преобладают глинистые осадки, то независимо от их возраста наблюдается более или менеее резко выраженное снижение концентрации SO_4^{2-} с глубиной, причем величина снижения является в первую очередь функцией расстояния от питающего резервуара — океанической воды.

Однако не существует сколько-нибудь отчетливо выраженной зависимости концентрации SO_4^{2-} от литологического и минералогического состава осадков. Во всех осадках, биогенных и небиогенных, содержание SO_4^{2-} в большинстве случаев варьирует от 1,0 до 2,7 мг/кг, редко выходя за эти пределы. Возможно, что концентрация SO_4^{2-} находится в некоторой зависимости от содержания в осадках органического вещества. В осадках, вскрываемых скв. 27, содержание $c_{орг}$ варьирует от 0,0 до 0,1, локально от 0,4 до 0,8%; в скв. 30 от 0,2 до 0,7%, в скв. 34 среднее содержание $c_{орг}$ равно 0,45, в скв. 42 содержание $c_{орг}$ варьирует от 0,1 до 0,2%.

Возраст осадков оказывает, вероятно, некоторое влияние на распределение SO_4^{2-} в поровых водах, что очевидно из рис. II.20. Средняя концентрация SO_4^{2-} статистически неслучайно различается в осадках разного возраста. Особенно отчетливо проявляется различие среднего содержания сульфатной серы в поровых водах миоцена и палеогена, поскольку выборки для осадков этого возраста содержат близкое по числу и при этом достаточное количество точек. Нетрудно заметить и различие в группировке точек в осадках этих двух возрастных групп. Оно указывает на более близкое к равновесному распределение концентрации SO_4^{2-} в более древних осадках.

Основная тенденция в геохимической эволюции сульфатной серы в поровых водах донных осадков выявлена давно. Она сводится к биохимическому восстановлению серы и к фиксации образующейся сульфидной серы в твердой фазе осадков (главным образом в виде пирита). Применительно к поровым водам этот процесс изучен наиболее обстоятельно Капланом и др. [209] и Бернером [160] на примере донных осадков Тихого океана (отобранных у южного побережья Калифорнии) и Калифорнийского залива соответственно, а также Э. А. Остроумовым и И. И. Волковым [95] и А. Г. Розановым и др. [111] в северо-западной части Тихого океана. Поскольку в поровых водах осадков, собранных по разрезам 1—5, определялась только сульфатная сера, приведем данные по содержанию SO_4^{2-} и H_2S в осадках Калифорнийского залива [160]. На рис II. 23 показано распределение серы в поровых водах осадков, взятых на станции 154. Дефицит в них сульфатной серы (по отношению к морской воде) значительно превышает содержание сероводорода. Вероятная причина: более высокая скорость диффузии сероводорода в водных растворах по сравнению с сульфатными солями. Например, в бинарных растворах коэффициенты диффузии H_2S и сульфатных солей равны (25° С): H_2S—$1{,}61 \cdot 10^{-5}$, $MgSO_4$—$0{,}57 \cdot 10^{-5}$, $CaSO_4$—$0{,}6 \cdot 10^{-5}$, Na_2SO_4—$1.23 \cdot 10^{-5}$, коэффициент самодиффузии SO_4^{2-} (18° С)—$0{,}764 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Это означает, что скорость диффузионного выноса H_2S превышает скорость диффузионного поступления SO_4^{2-}. В результате дефицит SO_4^{2-} должен увеличиваться во времени (и с глубиной), что и наблюдается в действительности.

Осадки состоят в основном из зеленоватых пылеватых глин с высоким содержанием диатомовой кремнекислоты. Содержание в них общей серы варьирует от 0,81 до 1,11%, причем на долю серы, связанной в пиритах и органическом веществе, приходится от 57 до 78% общей серы. Из рис. II.23 следует, что сульфатная сера диффундирует из морской воды в жидкую фазу осадков, а в последней сверху вниз (кривая $c_{SO_4^{2-}} = f(z)$ вогнутая). При этом SO_4^{2-} нередко подвергается восстановлению до H_2S, распределение которого характеризует кривая выпуклого типа. У границы осадок — морская вода диффундирующий снизу сероводород расходуется, как предполагает Бернер [160] и Каплан и др. [209], на формирование пирита. В придонной морской воде сероводород этими исследователями не обнаружен. Поскольку эта вода находится в достаточно интенсивной циркуляции и содержит кислород, можно думать, что поступающий в нее сероводород полностью окисляется до сульфатной серы за очень короткое время, ибо скорость его окисления достаточно высока (см. выше данные Сорокина [125]).

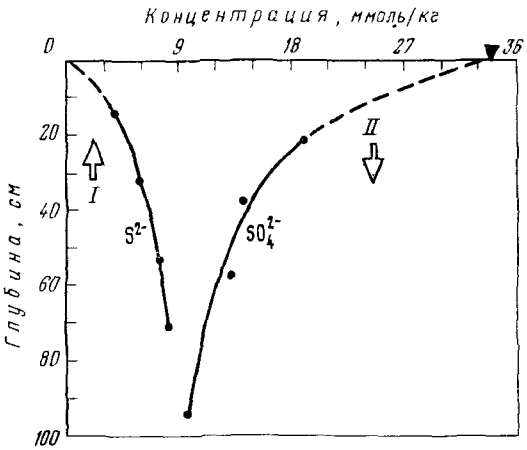


Рис. II.23. Распределение сульфатной и сульфидной серы в поровых водах донных осадков Калифорнийского залива, станция 154 (по Berner [160]).

Стрелки — направление диффузии сульфидной (I) и сульфатной (II) серы

Исходя из геохимического баланса серы в донных осадках и, в частности, из наличия в них значительного количества избыточной серы (до 50% от общей серы), названные выше исследователи пришли к выводу, что донные осадки представляют собой открытую для сульфатной серы морской воды систему. Из морской воды SO_4^{2-} поступает в поровые воды донных осадков, где частично подвергается биохимической редукции. Скорость этого процесса оценивается величиной порядка $7 \cdot 10^{-6}$ мг/час·см^3 восстановленной серы [209].

Вывод этот находит подтверждение в фактических данных, полученных при глубоководном бурении по разрезам 1—5, проанализированных на основе теории гидрогеохимических полей.

Следовательно, сульфатная сера глубоководных осадков представляет собой неконсервативный компонент состава поровых вод, история которого в основном определяется процессами био-

химической редукции, а распределение в вертикальном разрезе осадков — процессами массообмена с океанической водой, так как диффузионная миграция SO_4^{2-} является наиболее медленной стадией, а следовательно, лимитирующей.

ЙОД

В морской воде йод находится в виде ионов J^- и JO^{-3} [37]. Соотношение этих ионов зависит от pH, eH и других факторов. Однако основная масса йода находится, вероятно, в виде иона 10^{-3}, в котором, по данным ряда исследователей, связано от 50 до 80% всего йода [26]. Содержание йода в океанах, по новейшим данным, варьирует от 0,025 до 0,06 мг/кг. Среднее его содержание принимают равным 0,05 мг/кг. Йод усваивается из морской воды всеми организмами, в которых он присутствует в качестве непременного микрокомпонента. Однако основными его концентраторами являются морские водоросли, губки и кораллы. В них средняя его концентрация достигает 10^{-1}%, а в отдельных случаях до 1—2% (от сухого веса). В донных осадках, содержащих повышенные количества органического углерода (детрит водорослей), концентрируется до 10^{-1}% йода, т. е. в тысячи раз больше по сравнению с его содержанием в морской воде [26]. О. В. Шишкина [148] установила, что в глубоководных океанических илах самое высокое среднее содержание йода наблюдается в глинистых илах, оно равно $2{,}02 \cdot 10^{-2}$%. В илах известковых и красных глинах содержание йода равно соответственно $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}88 \cdot 10^{-3}$%. Глинистым илам соответствует наибольшее, хотя в общем низкое содержание $c_{орг}$ (0,58%). Одной из причин повышенной йодоносности глинистых илов, в отличие от красных глин и известковых осадков, является, как показала О. В. Шишкина, высокая их сорбционная способность по отношению к йоду в восстановительной обстановке. Однако в илах Балтийского моря сорбции принадлежит подчиненное значение в концентрации йода в донных осадках [167].

В поровых водах донных осадков, полученных бурением с судна «Гломар Челленджер» на разрезах 1—5, йод не определялся.

Основная информация по распространению йода в поровых водах глубоководных осадков океанов получена О. В. Шишкиной при изучении осадков, поднятых с помощью грунтовых трубок и имеющих максимальную мощность до 7,4 м [148]. Содержание йода в поровых водах морских осадков изучали Н. В. Тагеева и М. М. Тихомирова [128, 129], О. В. Шишкина [148], Р. Бояновский и С. Паславска [167] и Ю. Н. Гурский [42].

В поровых водах донных осадков Тихого, Атлантического и Индийского океанов содержание йода, по данным Шишкиной, варьирует от 0,07 до 1,2 мг/кг, составляя в среднем 0,44 мг/кг. Величина эта почти в 9 раз превышает среднее содержание йода в океанической воде. Данные Тагеевой и Тихомировой, Шишки-

ной, Бояновского и Паславска и Гурского по поровым водам морских осадков показывают, что отношение $I_{\text{поровых вод}} : I_{\text{морской воды}}$ может быть еще более значительным. Например, в Черном море оно достигает 20.

Две причины такого обогащения могут быть указаны: 1) процессы междуфазового массообмена; 2) методические погрешности.

Реально обе причины всегда действуют совместно, однако их относительное значение различно для разных компонентов состава природных вод. Учитывая свойства йода и его соединений (летучесть при низких температурах, низкая механическая прочность основного концентратора иода — органического вещества и пр.), следует предполагать, что методические погрешности при изучении йода в поровых водах должны быть особенно велики. Количественно оценить влияние температуры отпрессовывания и градиента давления можно только на основе специальных, пока никем не сделанных экспериментов. Качественную оценку влияния методических погрешностей можно сделать, исходя из следующего.

В соответствии с теорией гидрогеохимических полей распределение в вертикальном разрезе донных осадков любого компонента их поровых вод и, в частности, йода является следствием процессов массопереноса и определяется краевыми условиями последних. Предшествующее изложение истории десяти компонентов состава поровых вод донных осадков подтверждает это суждение. В системе твердая фаза донных осадков — поровые воды распределение йода в вертикальном разрезе должно быть закономерным: если йод переходит из твердой фазы в жидкую в пределах исследуемого интервала, то его концентрация будет нарастать с глубиной по выпуклой кривой; если источником йода являются нижележащие неопробованные слои донных осадков, то его концентрация с глубиной будет нарастать по вогнутой кривой; если источником йода является ограниченный по мощности слой донных осадков, располагающийся в пределах опробуемого интервала, то его концентрация в этом слое будет максимальной, она уменьшается по вогнутым кривым вверх и вниз от этого слоя.

На рис. II. 24 показано распределение концентрации йода в поровых водах донных осадков Тихого, Атлантического и Индийского океанов и для сравнения Черного моря, по данным Шишкиной [148] и Балтики, по данным Баяновского и Паславска [167]. К сожалению, океанические осадки опробованы только в трех интервалах, что снижает достоверность проведенных по малому числу точек кривых $c_I = f(z)$.

Донные осадки океанов опробованы на глубину до 4 м. Слагаются они в основном красными глинами, скорость образования которых варьирует от первых метров до 560 м за один миллион лет и находится в зависимости от рельефа океанического дна [26,

206]. Преобладают скорости осадконакопления до 5—10 м/1 млн. лет.

Кривые $c_I=f(z/H_2)$ для этих осадков отражают влияние методических погрешностей, которые проявляются в теоретически необъяснимом расположении отдельных точек (кривые 1, 5, 7, 8, 13, 14). Тем не менее в качестве первого приближения можно полагать, что кривые 1—6 являются выпуклыми и, следовательно, йод переходит из твердой фазы в жидкую в опробованных интерва-

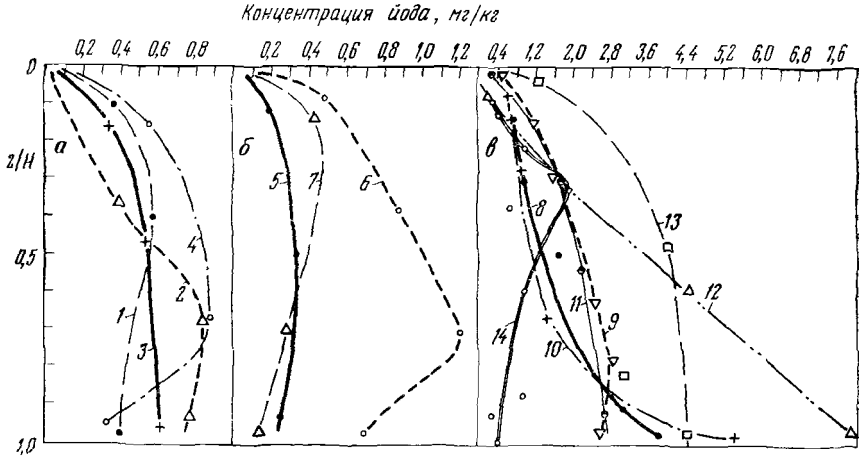


Рис. II.24. Зависимость концентрации йода в поровых водах донных осадков океанов и морей от относительной глубины ниже поверхности осадков.

Пробы отобраны: *а* — в Тихом океане; *б* — в Атлантическом и Индийском океанах; *в* — в Черном и Балтийском морях.

Графики 1—13 составлены по данным работы [148], график 14 — по данным работы [167]

лах осадков. Незначительная мощность последних указывает на то, что причиной является не геостатическое уплотнение осадков, а минерализация органического вещества. Последнее, по исследованиям К. О. Эмери [187] у побережья Калифорнии, регенерирует примерно на $^1/_3$ при глубине захоронения в осадках до 3 м.

В Черном море О. В. Шишкиной опробованы поровые воды осадков глубиной до 7,7 м, число опробованных интервалов в каждой грунтовой колонке от 3 до 4, наиболее часто 4. Поровые воды осадков этого моря, так же как и других морей, содержат значительно больше йода, чем поровые воды океанических осадков. Концентрация йода в них варьирует от 0,23 до 7,95 мг/кг и в среднем равна 2,4 мг/кг. При глубинах морской воды до 2000 м кривые $c_I=f(z/H_2)$—выпуклые, а при глубинах более 2000 м—вогнутые. Причину этой закономерности, по имеющимся данным, установить оказалось невозможным, так как ни литологический состав осадков, ни их геологический возраст, ни содержание в них органики не являются определяющим фактором. К кривым третьего из названных выше видов относится распределение йода в

донных осадках Балтийского моря, где максимум, концентрации как будто бы находится на глубинах около 60—70 см, откуда йод диффундирует вверх и вниз (разброс ряда точек несомненно является результатом методических погрешностей).

И в океанских, и в морских осадках переход йода из твердой фазы в жидкую контролируется, вероятно, скоростью диффузии соединений йода в водной фазе осадков. Последняя определяется, в частности, величиной коэффициента диффузии. В монтмориллонитовой и каолинитовой пастах, насыщенных 0,5N раствором NaI, коэффициент самодиффузии йода при температуре 25° С равен $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ и $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ см^2/с соответственно, а в свободном растворе NaI он равен $2{,}05 \cdot 10^{-5}$ см^2/с [166].

По имеющимся данным, относящимся к тонкому слою донных осадков океанов и морей, йод является типичным неконсервативным компонентом состава поровых вод, который интенсивно переходит из твердой фазы осадков в жидкую при неглубоком захоронении его концентраторов. Распределение йода в вертикальном разрезе осадков определяется диффузионным его переносом в жидкой фазе при наличии внутреннего источника.

Заключение

В первом разделе второй части работы объектом изучения явилась система: океаническая вода⇄поровые воды донных осадков⇄твердая фаза донных осадков. Изучению подверглись те проявления этой системы, которые находят отражение в химическом составе поровых вод. Изучение выполнялось на основе теории гидрогеохимических полей, изложенной в первой части работы.

Особенности изучаемой системы: а) стабильность основных термодинамических ее параметров (давления, температуры, солености) в геологическом времени, исчисляемом миллионами, десятками и даже первыми сотнями миллионов лет; б) преобладание в твердой фазе осадков тонкозернистых полиминеральных частиц (глинистых, карбонатных, кремнистых, алевритовых); в) высокие давления (сотни атмосфер) и низкие температуры (около 2° С); г) высокая пористость осадков и относительно слабое их геостатическое уплотнение, которые причинно связаны с небольшой скоростью образования осадков (миллиметры или первые сантиметры за тысячу лет) и химико-диагенетическим их упрочнением; д) относительно невысокое содержание в осадках органического вещества.

Изменение концентрации изученных компонентов состава поровых вод в вертикальном разрезе осадков происходит по одному из следующих законов: а) закономерным изменениям с глубиной она не подвержена; б) с глубиной возрастает; в) с глубиной уменьшается; г) имеет максимум или минимум в пределах одного из слоев донных осадков. Во всех случаях, кроме первого

закона (а), наблюдается градиентное распределение концентрации с глубиной.

Последнее означает, что: а) наблюдаемое распределение концентрации большинства элементов в поровых водах донных осадков определяется процессами молекулярного массопереноса; б) вертикальное конвективное или, иначе, массовое движение поровых вод в осадках не происходит (исключение составляет поверхностный маломощный слой осадков) или происходит со столь малой скоростью, что это движение не оказывает заметного влияния на распределение геохимических признаков поровых вод (это возможно, если истинная скорость фильтрации поровых вод в направлении массопереноса $\ll 10$ см/год); в) донные осадки являются открытыми (в термодинамическом смысле) системами, что проявляется, в частности, в миграции одних элементов из океанической воды в водную фазу осадков, а других элементов из водной фазы осадков в океаническую воду*; г) система твердая фаза осадков$\rightleftarrows$поровые воды осадков в целом термодинамически неравновесна; отклонение системы от термодинамически равновесного состояния минимально в биогенных карбонатных осадках, следовательно, термодинамическая неравновесность системы является в основном итогом процессов массопередачи между поровыми водами и алюмосиликатными частицами твердой фазы осадков, а в некоторых случаях и органическим веществом их.

В общем случае концентрация химических элементов в поровых водах может варьировать под влиянием случайных и систематических факторов. По величине коэффициента вариации, которая отражает влияние тех и других факторов, элементы поровых вод располагаются в ряд по возрастающей изменчивости концентрации (см. табл. III. 3).

$$Cl < Na < Br < Mg < K < Ca < SO_4 < B < Sr < Li.$$

Из перечисленных десяти элементов на всех станциях случайному варьированию подвержена только концентрация ионов хлора и натрия. Это указывает на химическую и физико-химическую их инертность в обстановке глубоководных осадков. В связи с этим концентрация этих ионов в вертикальном разрезе осадков не изменяется и является такой же константой, как и в океанической воде.

Близкими, но не совсем тождественными в этом отношении свойствами обладают ионы брома. На всех станциях, кроме одной (скв. 30), концентрация ионов брома варьирует случайно. На станции 30 ее варьирование обусловлено также действием систематических факторов. Возможно, что оно связано с локальным

* Наличие градиентов химических потенциалов в проницаемых средах является необходимым и достаточным условием спонтанного массопереноса в этих средах.

обогащением осадков органическим веществом, интенсивно разлагающимся здесь в процессе биохимической редукции сульфатов.

Концентрация всех остальных компонентов состава поровых вод глубоководных осадков (кальция, магния, калия, лития, бора, стронция, серы, йода) на большинстве станций подвержена варьированию под влиянием не только случайных, но и систематических факторов. Влияние последних проявляется: а) в значительном по абсолютной величине отклонении концентрации компонентов поровых вод от их концентрации в океанической воде; б) в структуре статистических распределений концентрации компонентов (появление, в частности, распределений с положительной или отрицательной косостью; в) в закономерном изменении концентрации с глубиной ниже поверхности осадков.

По величине отклонения максимальной, средней и минимальной концентрации в поровых водах от концентрации в океанической воде элементы располагаются в ряды (табл. II. 5).

Таблица II.5

Распределение химических элементов в поровых водах донных осадков по величине отклонения их концентрации от концентрации в морской воде

Отклонение (в %) от концентрации в морской воде	Cl	Na	K	Br	B	Mg	SO_4	Ca	Sr	Li
Максимальной	+9	+10	+105	+21	+139	+5	+22	+284	+537	+845
Средней	+0,5	+0,5	+1,2	+3	+3	—15	—26	+27	+39	+88
Минимальной	—8	—8	—62	—1,5	—28	- 83	—98	—85	—59	—72

Ряды отражают влияние природных и методических систематических факторов, но влияние первых, вероятно, значительно превышает влияние вторых.

Раздельную оценку влияния факторов того или другого вида дать нельзя из-за отсутствия необходимых данных; поэтому будем считать, что ряды отражают в основном направление и степень влияния природных факторов.

Из приведенной таблицы следует, что под влиянием систематических природных факторов: а) концентрация большинства элементов в поровых водах превышает, как правило, их концентрацию в морской воде, а концентрация магния и сульфатной серы бывает ниже, чем, в морской воде; б) степень превышения концентрации резко различна у разных элементов; она максимальна у лития, стронция и кальция, меньше у бора и калия и еще меньше у брома; для всех элементов она минимальна в карбонатных осадках биогенного происхождения.

В вертикальном разрезе донных осадков изменение концентрации элементов в поровых водах характеризуется, как указывалось выше, следующими закономерностями: 1) концентрация элемента близка к его концентрации в морской воде и закономерным изменениям с глубиной не подвержена: Na и Cl на всех станциях, Br на большинстве станций, K, B и Sr на отдельных станциях; 2) концентрация элемента близка к его концентрации в морской воде, с глубиной слегка увеличивается (Ca, Li, Br) или уменьшается (K) на отдельных станциях; 3) концентрация элемента выше его концентрации в морской воде и увеличивается с глубиной по выпуклой кривой: I на всех океанических станциях, Ca на большинстве станций, Li и Br на отдельных станциях; 4) концентрация элемента ниже его концентрации в морской воде и уменьшается с глубиной по вогнутой кривой: Mg и SO_4 на большинстве станций, K и B на отдельных станциях; 5) концентрация элемента в верхней половине разреза равна или слегка меньше концентрации его в морской воде, а ниже по разрезу превышает концентрацию в морской воде, увеличиваясь с глубиной по вогнутой кривой: Sr и Li на отдельных станциях; 6) концентрация элемента в пределах одного из слоев донных осадков превышает его концентрацию в морской воде и уменьшается от этого слоя вверх или вниз по вогнутым кривым: Li, B, Sr на отдельных станциях.

Растворимость галоидных, сульфатных и карбонатных солей элементов морской воды может играть роль фактора, контролирующего их концентрацию в поровых водах, практически только по отношению к кальцию, так как наблюдаемые концентрации других элементов далеки от концентраций, соответствующих их растворимости. Никакие гомогенные химические реакции в водной фазе осадков не могут изменить концентрацию элементов в поровых водах. Следовательно, наблюдаемое варьирование концентраций всегда является следствием гетерогенных реакций в системе поровые воды$\rightleftarrows$твердая фаза донных осадков, происходящих при наличии внешнего источника или стока реагирующих элементов или продуктов реакции (океаническая вода).

Учитывая краевые условия, свойственные системе океаническая вода$\rightleftarrows$поровые воды$\rightleftarrows$твердая фаза осадков, и основные положения теории гидрогеохимических полей, можно однозначно интерпретировать эмпирические закономерности в распределении элементов в вертикальном разрезе донных осадков, сформулированные выше.

При отсутствии химического взаимодействия некоторых элементов твердой и жидкой фаз распределение таких элементов в вертикальном разрезе донных осадков закономерно не изменяется. Эта ситуация свойственна химически инертным ионам хлора, натрия и брома, а в биогенных карбонатах доплиоценового возраста — и другим элементам. Эти элементы усваиваются морскими организмами в процессе их жизнедеятельности и содержатся

в скелетном веществе последних, вероятно, в равновесных с морской водой концентрациях. В поровых водах глубоководных осадков изменение последних может быть следствием изменившихся температурных условий. Приспособлением системы к новым геотермобарическим условиям можно, вероятно, объяснить и увеличение (снижение) концентрации в поровых водах калия, лития, брома, кальция, наблюдаемое главным образом в биогенных карбонатных осадках*.

Распределения йода, кальция, лития и брома в тех случаях, когда кривые $c_i = f(z)$ выпуклые, являются следствием выделения этих элементов из твердой фазы в поровые воды во всей толще осадков и их диффузионного стока в океанические воды.

По-иному ведут себя ионы магния и сульфатной серы, а на некоторых станциях калий и бор. Эти элементы диффундируют из океанической воды в поровые воды, откуда переходят в твердую фазу (Mg, K, B) или же в самих поровых водах подвергаются биохимическим реакциям при участии органического вещества твердой фазы (SO_4).

Если источником элемента являются некоторые слои осадков, а не вся их толща, то появляются закономерности, сформулированные в пунктах 5 и 6. Детальный анализ всех исходных данных показывает, что на некоторых станциях таким источником лития, стронция и бора являются осадки миоценового возраста. Их положение в разрезе донных отложений определяет характер распределения названных элементов и, в частности, появление максимумов концентрации.

Степень обогащения поровых вод элементами, переходящими в них из твердой фазы, определяется в конечном счете соотношением коэффициента массопередачи из твердой фазы в жидкую и коэффициента диффузии в жидкой фазе. Последний для всех ионов имеет один и тот же порядок величины ($\sim 10^{-6}$ см^2/с). При одной и той же величине удельной поверхности твердой фазы, через которую элемент переходит из твердой фазы в жидкую, степень обогащения поровых вод этим элементом будет тем больше, чем больше коэффициент массопередачи. Если это предположение справедливо, то в условиях глубоководных донных осадков наибольшие коэффициенты массопередачи должны быть свойственны литию, стронцию и кальцию, которые накапливаются в поровых водах до значительных концентраций.

В связи с тем, что океаническая (морская) вода играет роль источника (стока) для некоторых компонентов состава поровых вод, концентрация последних зависит, как правило, не от геологического возраста водовмещающих осадков, а от расстояния интер-

---

* Из-за очень малого варьирования концентрации этих элементов относительно их концентрации в морской воде влияние методических погрешностей может в этом случае оказаться решающим.

вала опробования поровых вод от границы осадка с океанической водой.

Геохимическая история компонентов химического состава поровых вод глубоководных донных осадков различна для консервативных (хлор, натрий и, как правило, бром) и неконсервативных (остальные элементы) компонентов. Консервативные компоненты захороняются с океанической водой и имеют концентрацию, свойственную последней. Эта концентрация варьирует только случайно.

Геохимическая история неконсервативных компонентов определяется химическим составом океанической воды и минерального и органического вещества твердой фазы осадков, с одной стороны, и процессами массопереноса между твердой и жидкой фазами осадков и между жидкой фазой осадков и океанической водой, с другой стороны. Незавершенность этих процессов определяет термодинамическую неравновесность системы океаническая вода $\rightleftarrows$ поровые воды $\rightleftarrows$ твердое вещество осадков.

СТАДИЯ ПОДВОДНОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ (ГАЛЬМИРОЛИЗ)

Выше мы рассмотрели гидрогеохимические следствия взаимодействия подземных (иловых) вод морского генезиса с твердой фазой вмещающих их осадков на стадии диагенеза последних. Осадки образуются путем осаждения из морской воды космогенных, вулканогенных, терригенных и биогенных частиц, химическое и физико-химическое взаимодействие которых с морской водой начинается с первого момента их появления или образования в морской гидросфере и длится многие годы или многие десятки лет при погружении частиц в многокилометровой толще воды. При выпадении частиц в осадок это взаимодействие не прекращается, оно продолжается в несколько изменившейся обстановке длительное время. Происходит непрерывная минерализация органического вещества, появляются аутигенные минеральные новообразования; содержание большинства компонентов состава поровых вод подвергается более или менее существенным изменениям в результате массообмена с тонкодиспергированной твердой фазой, а система твердая фаза осадков $\rightleftarrows$ поровые воды осадков не достигает полного термодинамического равновесия, несмотря на исключительную продолжительность взаимодействия, исчисляемого десятками и даже сотнями миллионов лет. Тем не менее степень приближения к этому равновесию поверхностных слоев тонкодиспергированных частиц несомненно высока.

Иная картина должна наблюдаться при взаимодействии с морской водой массивов горных пород в процессе подводного выветривания последних. Некоторые геохимические следствия этого взаимодействия можно проследить на вулканогенных океанических островах, где локально развиты трещинные и трещинно-поро-

вые подземные воды морского и инфильтрационного генезиса. На этих островах водовмещающие породы представлены двумя основными разностями: вулканогенными образованиями и биогенными карбонатными коллекторами.

Гидрогеохимические процессы в системе твердая фаза биогенных карбонатных осадков — поровые воды осадков изучались Р. А. Бернером [161] на Бермудских островах (Атлантический океан). Основные результаты этого изучения заключаются в следующем. Карбонатные осадки слагаются в основном арагонитом и высокомагнезиальным кальцитом (10—15 мольных процентов $MgCO_3$) биогенного происхождения. Арагонит метастабилен по отношению к кальциту, а высокомагнезиальный кальцит по отношению к низкомагнезиальному кальциту+доломит. Ожидаемые реакции в системе твердая фаза — поровые воды карбонатных осадков:

А. Перекристаллизация высокомагнезиального кальцита в низкомагнезиальный

$$(Ca_{1-x}Mg_x)CO_3 \rightarrow (1-x)CaCO_3 + x\,Mg^{++} + x\,CO_3^{--}.$$

В. Перекристаллизация арагонита в кальцит

$$CaCO_{3\,\text{арагонит}} \rightarrow CaCO_{3\,\text{кальцит}}.$$

С. Доломитизация:

$$Mg^{++}_{aq} + 2CaCO_{3\,\text{кальцит или арагонит}} \rightarrow CaMg(CO_3)_{2\,\text{доломит}} + Ca^{++}_{aq}.$$

Химическое изучение поровых вод карбонатных осадков показало: а) концентрация хлоридных ионов в поровых водах близка к их концентрации в воде моря и варьирует только случайно; б) концентрация ионов магния практически не варьирует, что указывает на отсутствие в изучаемой системе реакций *A*, *B* и *C*; в) концентрация ионов кальция с глубиной слегка увеличивается, а кривая $c_{Ca}=f(z)$ выпуклая; следовательно, происходит выделение кальция из твердой фазы в жидкую и миграция его в морскую воду; г) концентрация ионов стронция в поровых водах близка к их концентрации в воде моря и подвержена только случайному варьированию.

Все это указывает на устойчивость метастабильных карбонатных осадков в морской воде с нормальной соленостью, т. е. в воде, в которой эти карбонатные осадки образовались. Нахождение осадков в солоноватой морской воде (мангровые болота на юге Флориды) или в контакте с пресной водой (пещеры на Бермудских островах) ведет к реакциям *A* и *B*, что проявляется в повышенном содержании магния в поровых солоноватых водах и в пресных водах пещер по сравнению с содержанием в них кальция.

О гидрогеохимических процессах в системе вулканогенные породы — подземные воды морского генезиса — подземные воды ат-

мосферного происхождения можно получить представление по данным изучения подземных вод о-ва Оаху, Гавайский архипелаг Тихого океана.

Остров Оаху, Гавайский архипелаг

Необходимые для нашего рассмотрения данные были получены на о-ве Оаху (центральная часть Тихого океана) при бурении многочисленных буровых на воду скважин [271]. Наиболее полная информация о геохимических признаках подземных вод получена в 1958 г. при бурении глубокой скважины (скв. Т-67) на прибрежной равнине в районе морского порта Пирл-Харбор [237, 271].

Остров Оаху представляет собой эродированные остатки двух вулканов, Вайанае и Кулау, начало деятельности которых относится к третичному периоду, вероятно к миоцену. Над уровнем моря вулканы появились в плиоцене. В это время интенсивные эрозионные процессы (длительностью 1—2 млн. лет) привели к образованию глубоких каньонов. Последующее неоднократное погружение вулканов (до 300 м) привело к накоплению в эрозионных депрессиях преимущественно морских осадков. Например, по данным скважины, пробуренной в 200 м от берега на субаквальном продолжении прибрежной равнины, осадки имеют мощность 329 м и образованы чередованием рифовых известняков, лагунных илов, глин, песков и почв. Среди них нередко обнаруживаются вулканогенные образования. Базальт, подстилающий эти осадки, имеет, по данным калий-аргонового метода, возраст 3,5—4,0±0,8 млн. лет [259]. О возрасте пород чехла можно судить по фауне рифовых образований, самые древние формы которой относятся к нижнечетвертичному времени. Большая по мощности часть осадочного чехла образована средне- и верхнечетвертичными осадками [258, 260].

Подземные воды на юге острова приурочены в основном к вулканогенным породам серии Кулау, главным образом к базальтам и, в значительно меньшей степени, к пирокластическим и интрузивным породам. Воды эти залегают в виде линз пресных вод, плавающих на морских водах, либо же в виде небольших скоплений между дайками изверженных пород (рис. II. 25). Линзы пресных вод распространены в прибрежных частях острова и называются местными гидрогеологами базальными водами. Воды между дайками связаны с повышенными формами рельефа (горы Кулау и др.) и называются дайковыми. Базальные воды формируются только на тех островах Гавайского архипелага, субаквальные склоны которых прикрыты чехлом осадочных пород (Оаху, Молокаи и др.). Чехол играет роль водоупорной кровли базальных вод, поэтому последние вдоль береговой линии острова обладают напором, а скважины, их вскрывающие, самоизливают (см. рис. II. 25).

Основным источником питания базальных и дайковых вод являются 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 среднего уровня океана. Режимные колебания уровня грунтовых вод на площади гавани Пирл-Харбор составляют от ~1 до 2,5 м в год. Они связаны с неравномерным водоотбором базальных вод, с варьированием количества атмосферных осадков, с изменением барометрического давления, с приливно-отливными колебаниями уровня океана и с землетрясениями.

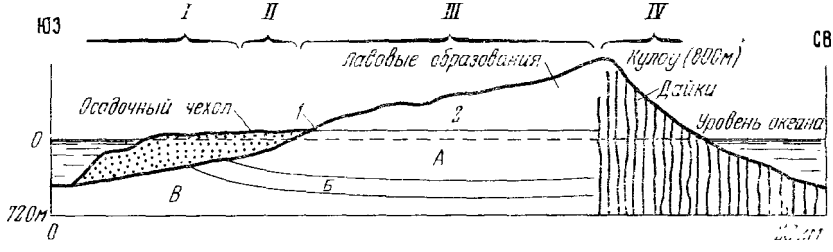


Рис. II.25. Схематический разрез о-ва Оаху в районе г. Гонолулу (по Visher, Mink [271])

А — Пресные базальные воды; *Б* — переходная зона; *В* — соленые воды. I — Напорные соленые воды; II — напорные пресные и соленые воды; III — безнапорные пресные и соленые воды; IV — пресные дайковые воды: *1* — выходы родников; *2* — уровень безнапорных вод

Распределение солености, состава и температуры подземных вод на прибрежной равнине в районе Пирл-Харбор, по данным скв. Т-67, показано на рис. II. 26 и в табл. II. 6. Скважина Т-67 пробурена в зоне II (см. рис. II. 25), альтитуда ее устья составляет 1,5 м над уровнем океана, напор базальных вод в момент их вскрытия был равен 0,9 м. Разрез скважины приведен в табл. II. 7.

Из рис. II. 26 видно, что в вертикальном разрезе подземных вод острова Оаху ниже зоны пресных базальных вод, подошва которых в районе скв. Т-67 находится на глубине около 50—60 м, располагается зона вод с переменной соленостью. Зона образовалась в результате молекулярно-диффузионного массопереноса [123]. В ее пределах концентрация хлоридных ионов увеличивается с глубиной по вогнуто-выпуклой антисимметричной кривой от десятков мг/л до значений, свойственных неразбавленной морской воде. В пределах этой же зоны температура на глубинах от 118 до 316 м совсем не варьирует (в этом интервале глубин она равна 21,7° С)*, а ниже слегка увеличивается по кривой неизвест-

* Утверждение основывается на результатах измерений, производившихся термометром с *калибровкой шкалы через* 1° Ф. Такая точность измерения температуры совершенно недостаточна, чтобы сделать вывод о безградиентном распределении температуры в вертикальном разрезе. Поскольку температура базальных вод в зоне, располагающейся выше уровня моря, равна в среднем 21,5° С, а на глубинах более 300 м 23° С и выше, то необходимо сделать вывод о неизбежности молекулярного переноса тепла снизу вверх.

Таблица II.6

Химический состав подземных вод острова Оаху и его зависимость от глубины залегания

(по данным *Visher, Mink* [271])

Компонент	Средняя океаническая вода, мг/кг	Глубина 84 м		Глубина 35 м		Глубина 24 м		Глубина 117,5 м	
		концентрация, мг/кг	фактор, *F*	концентрация, мг/кг	фактор, *F*	концентрация, мг/кг	фактор, *F*	концентрация, мг/кг	фактор, *F*
SiO_2	8	32	3,32	21	2,22	39	13,6	45	50
Al	0,01	0,98	104	1	107	0,72	215	0,32	289
Fe	0,01	0,00	–1	0,00	–1	0,00	–1	0,00	–1
Ti	0,001	0,02	20	0,02	20	0,00	–1	0,00	–1
NH_4	0,05	0,0	–1	0,3	5	0,3	17	0,1	17
Ca	400	900	1,13	862	1,31	736	4,5	310	6
Mg	1 272	1 320	0,12	1 270	0,07	757	0,78	312	1,21
Na	10 556	9 110	–0,06	9 110	–0,07	2 070	–0,41	538	–0,54
K	380	171	–0,51	175	–0,51	35	–0,72	15	–0,62
Li	0,15	0,0	–1	0	–1	0	–1	0	–1
HCO_3	140	105	–0,18	84	–0,36	65	0,39	59	2,8
PO_4	0,3	0,04	–0,86	0,00	–1	0,00	–1	0,02	–0,4
SO_4	2 469	2 380	0,04	2 410	0,05	843	0,02	263	–0,04
Cl	18 980	17 500	–	17 700	–	6 310	–	2100	–
F	1,3	0,6	–0,5	0,0	–1	0,0	–1	0,0	–1
I	0,05	0,3	5,5	0,4	8	0,4	23	0,1	17
Br	65	63	0,05	63	0,01	22	0,01	7,1	–0,01
NO_3	3	0	–1	0	–1	0	–1	1,3	2,9
B	1,6	0,16	–0,89	0,51	–0,88	0,06	–0,96	0,06	–0,88
Сумма	34 280	31 500		31 700		10 878		3651	

ного вида. Постоянство температуры некоторыми исследователями рассматривается как указание на конвективное перемешивание подземных вод Оаху. Нетрудно показать, что это суждение ошибочно.

Запишем для морской воды диффузионное и тепловое число Прандтля ($t=20°$ С)*.

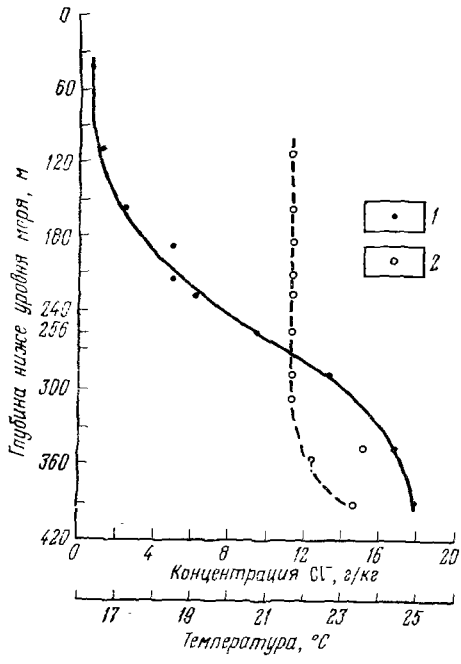


Рис. II.26. Изменение с глубиной концентрации ионов хлора и температуры в вертикальном разрезе диффузионной зоны подземных вод о-ва Оаху, по данным скв. Т-67:

1 — концентрация ионов хлора; *2* — температура

$$\mathrm{Pr}_{диф}=\frac{\nu}{D}=813.$$

$$\mathrm{Pr}_{тепл}=\frac{\nu}{\varkappa}=7.$$

В этих равенствах: ν — кинематическая вязкость;

D — коэффициент диффузии хлористого натрия в морской воде;

$\varkappa$ — коэффициент температуропроводности морской воды.

В число Прандтля входят только две физические константы, характеризующие способность среды реагировать на происходящие в ней процессы переноса: первая D (или $\varkappa$) — изменением концентрации (или температуры) на прохождение потока массы (или тепла), вторая ν — изменением скорости на прохождение потока импульса. Следовательно, число Прандтля, содержащее лишь величины, определяемые физическими свойствами среды, характеризует соотношение между полями скоростей и концентраций (или температур). Эти поля подобны при значениях числа Прандтля, равных или близких к единице. Такие значения числа Прандтля свойственны только газам, в которых процессы переноса тепла и массы аналогичны. В жидкостях большое, порядка 10^3, значение диффузионного числа Прандтля и невысокое, порядка 10, значение теплового числа Прандтля физически выражают тот факт, что перенос массы конвекцией начинает преобладать над молекулярным ее переносом при значительно меньших скоростях, чем в случае переноса тепла. Это означает, что конвективное выравнивание температуры всегда сопровождается конвективным выравниванием концентрации, в то

* Для чистой воды при этой же температуре $\mathrm{Pr}_{диф.}=710$, $\mathrm{Pr}_{тепл.}=7$.

Таблица II.7

Разрез скважины Т—67
(по Visher, Mink [271])

Порода	Мощность, м	Глубина подошвы, м
Аллювий: алеврит и ил с обломками раковин и выветрелых коренных пород	3,35	3 35
Древний аллювий: ил с обломками и гальками выветрелых пород	7,32	10,5
Почвообразный слой выветрелого базальта	4,57	15,2
Полностью выветрелый базальт:		
ил с обломками породы	8,83	24,0
переслаивание рыхлых и твердых пород, на глубине 28 м локальные напорные воды	3,96	28,0
Частично выветрелый базальт:		
чередование рыхлых и твердых пород, локальные напорные воды	14,0	42,0
твердая порода, на глубине 43,6 м напорные воды	1,52	43.6
Невыветрелый базальт: лавовые потоки, аа-лавы, клинкер и пр.	353,4	397,0

время как конвективное выравнивание концентрации может происходить и без конвективного выравнивания температуры.

На острове Оаху выравнивание концентрации хлоридных ионов выражено очень слабо по сравнению с температурой (см. рис. II. 26), поэтому несомненно, что конвективные процессы никакой роли в выравнивании температуры здесь не играли. Различная степень выравнивания концентрации и температуры является следствием значительно большей величины коэффициента температуропроводности по сравнению с коэффициентом диффузии: для морской воды при 20° С коэффициент диффузии хлористого натрия $D=1{,}29\cdot10^{-5}$ см²/с, а коэффициент температуропроводности $\varkappa=1{,}49\cdot10^{-3}$ см²/с.

Показателем степени выравнивания концентрации и температуры в столбе жидкости высотой h являются безразмерные критерии Фурье: диффузионный, $\mathrm{Fo}_{\text{диф}}$, и тепловой, $\mathrm{Fo}_{\text{тепл}}$, имеющие смысл безразмерного времени. Они равны соответственно

$$\mathrm{Fo}_{\text{диф}}=\frac{D\tau_D}{h^2}, \quad \mathrm{Fo}_{\text{тепл}}=\frac{\varkappa\tau_T}{h^2},$$

где τ_D и τ_T — время, минувшее с начала процесса выравнивания концентрации и температуры.

При условии

$$\mathrm{Fo}_{\text{диф}} = \mathrm{Fo}_{\text{тепл}}$$

$$\frac{\tau_D}{\tau_T} = \frac{\varkappa}{D}, \qquad \text{(II. 18)}$$

т. е. время выравнивания концентрации диффузией во столько раз превышает время выравнивания температуры теплопроводностью, во сколько коэффициент температуропроводности больше коэффициента диффузии.

Подставляя в соотношение (II. 18) числовые значения D и $\varkappa$, приведенные выше, получим

$$\frac{\tau_D}{\tau_T} = \frac{1{,}49 \cdot 10^{-3}}{1{,}29 \cdot 10^{-5}} = 115.$$

Таким образом, в тождественных краевых условиях время выравнивания концентрации в свободной морской воде более чем в сто раз превышает время выравнивания температуры. Если морская вода заключена в порах горных пород, то соотношение τ_D/τ_T будет иметь еще большие числовые значения, так как коэффициент диффузии в водной фазе пористых сред всегда меньше коэффициента диффузии в свободной воде, а коэффициент температуропроводности, наоборот, больше.

На острове Оаху мощность зоны с переменной соленостью составляет величину около 350 м, или $3{,}5 \cdot 10^4$ см. Разность концентрации хлоридных ионов в подошве и кровле зоны равна 18,96 г/кг, а температуры около 2° С. Если принять величину $F_0 = 1{,}5$, чему теоретически должна соответствовать разница концентрации хлоридных ионов в подошве и кровле зоны около 8,8 г/кг*, а температуры не более 0,7° С**, то получим

$$\mathrm{Fo}_{\text{диф}} = \frac{1{,}29 \cdot 10^{-5} \tau_D}{(3{,}5 \cdot 10^4)^2} = 1{,}5.$$

$$\mathrm{Fo}_{\text{тепл}} = \frac{1{,}49 \cdot 10^{-3} \tau_T}{(3{,}5 \cdot 10^4)^2} = 1{,}5,$$

отсюда имеем

$$\tau_D = 4{,}54 \cdot 10^6 \text{ лет},$$

$$\tau_T = 39\,000 \text{ лет}.$$

Зона вод с переменной соленостью образовалась 80—100 тысяч лет назад [123], что составляет малую долю τ_D и более чем в два раза превышает τ_T. Естественно, поэтому, что наблюдаемое рас-

* Эта величина вычислена в предположении, что в слой пресной воды мощностью h снизу диффундирует хлористый натрий из неограниченного в направлении оси z слоя морской воды.

** Вычислено в предположении, что на подошве слоя пресной воды мощностью h поддерживается постоянная температура, равная 23,3° С.

пределение концентрации хлоридных ионов очень существенно отличается от теоретического при величине Fo=1,5, в то время как распределение температуры в интервале глубин от 118 до 318 м соответствует теоретическому*.

В табл. II. 6 приведены результаты анализа химического состава четырех проб воды, отобранных при бурении скв. Т-67 в пределах зоны вод с переменной соленостью. Зона эта является результатом концентрационно-диффузионного массопереноса из морских вод в пресные базальные воды, состав которых охарактеризован в табл. II. 8.

Таблица II.8

Средний химический состав атмосферных осадков и базальных вод острова Оаху (мг/кг)

(по данным Visher, Mink [271])

Воды	SiO_2	Ca	Mg	Na	K	HCO_3	SO_4	Cl	PO_4	F	NO_3	Σ	pH
Атмосферные*	—	1,1	1,5	6,4	0,7	—	2,3	11	—	—	0,6	—	—
Базальны	36	8	6	20	2	65	5,5	22	0,2	0.07	1,1	165	7,9

* Прибрежная равнина в районе Гонолулу, абс. отметка +15 м, расстояние от берега моря менее 1,6 км.

Сравнение состава атмосферных осадков и базальных вод показывает, что атмосферные осадки в процессе их инфильтрации и движения в базальтовых породах претерпевают дифференцированное обогащение рядом химических элементов и особенно SiO_2 и HCO_3^-. Концентрации ионов увеличиваются от 2 до 8 и более, однако по абсолютной величине остаются невысокими. Концентрация хлоридных ионов возрастает от 11 до 22 мг/л, что позволит в дальнейшем рассмотрении пренебрегать влиянием базальтов на молекулярную миграцию этих ионов на глубинах более 50—60 м, где концентрация хлоридных ионов превышает сотни миллиграммов на литр.

Для анализа табличных данных с интересующей нас точки зрения введем числовой показатель выравнивания концентрации i-го компонента F_i, который определим следующим образом. Пусть c_{Cl} — концентрация хлоридных ионов в любой точке диффузионной зоны, а c_{Cl_S} — в неразбавленной морской воде. Для любой точки диффузионной зоны справедливо соотношение, характеризующее

* Теоретический градиент температуры при Fo=1,5 составляет величину порядка 0,002° С/1 м. Такие градиенты при принятой точности температурных измерений не могли быть фиксированы даже в столбах воды значительной высоты, поэтому в интервале глубин 118—318 м температура воды оказалась постоянной, что физически невероятно.

степень незавершенности выравнивания концентрации хлоридных ионов

$$x_{Cl} = \frac{c_{Cl_s} - c_{Cl}}{c_{Cl_s}}, \qquad (II.19)$$

откуда

$$c_{Cl} = c_{Cl_s}(1 - x_{Cl}). \qquad (II.20)$$

Из соотношения (II.19) следует, что до начала процесса выравнивания $x_{Cl}=1$, а при полном выравнивании $x_{Cl}=0$, т. е. в ходе диффузионного выравнивания концентрации хлоридных ионов величина x_{Cl} уменьшается от 1 до 0.

Если предположить, что диффузионное выравнивание концентрации любого i-го компонента состава морской воды: 1) происходит со скоростью, свойственной хлоридным ионам ($D_i \approx D_{Cl}$); 2) на диффузию i-го компонента не оказывают влияния другие компоненты состава воды; 3) i-ый компонент химически не взаимодействует с другими компонентами и с веществом водовмещающих пород, то теоретическая концентрация i-го компонента в любой точке диффузионной зоны в соответствии с (II.20) равна

$$c_i = c_{is}(1 - x_{Cl}), \qquad (II.21)$$

где c_{is} — концентрация i-го компонента в неразбавленной морской воде.

Пусть c_i'—наблюдаемая (эмпирическая) концентрация i-го компонента в данной точке. Тогда показатель F_i можно выразить через соотношение эмпирической, c_i', и теоретической, c_i, концентраций i-го компонента

$$F_i = \frac{c'_i - c_i}{c_i}. \qquad (II.22)$$

Из соотношения (II.22) следует, что при

$$\begin{aligned} c'_i &= c_i & F_i &= 0, \\ c'_i &> c_i & F_i &> 0, \\ c'_i &< c_i & F_i &< 0. \end{aligned} \qquad (II.23)$$

Очевидно, что абсолютная величина F_i тем больше, чем больше различие между эмпирической и теоретической концентрациями.

Подставляя в (II.22) уравнения (II.21) и (II.20), получим после преобразований

$$F_i = \frac{c'_i}{c_{is}} \cdot \frac{c_{Cl_s}}{c_{Cl}} - 1. \qquad (II.24)$$

Смысл разных по величине и знаку значений F_i соответствует соотношениям (II.23).

Если i-ое вещество диффундирует в среду, в которой оно уже содержится в концентрации c_{i0}, то уравнение (II.24) примет вид:

$$F_i = \frac{c'_i - c_{i0}}{c_{is} - c_{i0}} \cdot \frac{c_{Cl_s} - c_{Cl_0}}{c_{Cl} - c_{Cl_0}} - 1. \qquad (II.25)$$

Обращаясь снова к табл. II.4, мы видим, что абсолютное содержание всех компонентов состава морской воды, за исключением кремнекислоты и NO_3^-, уменьшается снизу вверх, т. е. в направлении снижения концентрации хлоридных ионов. Однако, судя по величине F_i, степень, а следовательно, и причины этого уменьшения различны. По величине F_i можно выделить следующие группы ионов и ионных комплексов:

I. $F_i \approx 0$ при всех концентрациях ионов Cl : SO_4, Br;
II. $F_i > 0$ „ „ „ „ Cl : SiO_2, Al, Ca, Mg, I;
III. $F_i < 0$ „ „ „ „ Cl : Fe, Na, K, Li, Po_4, F, B;
IV. $F_i < 0$ „ высоких „ „ Cl и $F_i > 1$; при низких концентрациях ионов Cl : NH_4, HCO_3, NO_3;
V. $F_i < 0$ при высоких концентрациях ионов Cl и $F_i < 1$; при низких концентрациях ионов Cl : Ti.

Возможно, что положение некоторых микрокомпонентов в той или иной группе определяется не геохимической их историей в данной обстановке, а недостаточной точностью химико-аналитического определения их концентраций. К таким компонентам следует, вероятно, отнести Fe, Ti, Li, PO_4, F, I.

Только два компонента, SO_4 и Br, имеют распределения в вертикальном разрезе диффузионной зоны, не отличающиеся от распределения хлоридных ионов. Оба эти компонента, так же как хлоридные ионы, практически отсутствуют в водовмещающих базальтах, не принимают участия в химических и биохимических процессах. Их распределение можно объяснить только как следствие молекулярно-диффузионных процессов. Точную количественную оценку последних дать, к сожалению, нельзя из-за отсутствия экспериментальных кинетических параметров, характеризующих концентрационную диффузию этих ионов в морской воде. Последняя представляет собой многокомпонентный раствор, в котором одновременно должны мигрировать многие компоненты. Если принять во внимание гипотетические соли морской воды, составляющие в сумме 99,92% всех солей, то в этом случае ее состав характеризуют данные, приведенные в табл. II.9.

Из этой таблицы следует, что число молекулярных и ионных видов в морской воде N равно 26, а число независимых градиентов концентрации и независимых диффузионных потоков равно N—1-25.

Коэффициенты диффузии перечисленных в табл. II.7 солей значительно различаются между собой даже в бинарных водных растворах, на что указывают данные табл. II.10.

Таблица II.9

Гипотетический солевой состав морской воды (Cl = 19,0%)

(по Sverdrup и др. [263])

Соль	мг/кг	Соль	мг/кг
$NaCl$	23 476	$NaHCO_3$	192
$MgCl_2$	4 981	KBr	96
$MgSO_4$	3 917	H_3BO_3	26
$CaCl_2$	1 102	$SrCl_2$	24
KCl	664	NaF	3

Таблица II.10

Коэффициенты диффузии солей в водных бинарных их растворах при 25° С*

Соль	$D \cdot 10^5$, см²/с	Соль	$D \cdot 10^5$, см²/с
$NaCl$	1,610	KCl	1,993
$MgCl_2$	1,249	$NaHCO_3$	1,084
$MgSO_4$	0,57	KBr	1,63
$CaCl_2$	1,335	$NaSO_4$	1,230

* *Концентрация соли 0,000 моль/л.*

В морской воде взаимное влияние растворенных в ней солей может существенно изменить не только абсолютную величину, но и соотношение коэффициентов диффузии солей, приведенных в табл. II.10. Например, коэффициент диффузии хлористого натрия в чистой воде при 20° С равен $1{,}41 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а в морской воде $1{,}29 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Присутствие в морской воде других солей вызывает снижение коэффициента диффузии хлористого натрия на 8,4%. В отношении других, менее концентрированных компонентов морской воды, этот эффект может быть выражен значительно сильнее.

Из табл. II. 10 следует, что в бинарных растворах только соли калия имеют коэффициенты диффузии, превышающие таковой хлористого натрия, причем коэффициент диффузии бромида калия почти не отличается от коэффициента диффузии хлористого натрия. Если это их соотношение сохраняется в морской воде, то величина F_i для брома должна быть близка к нулю, что и наблюдается в действительности.

Ионы магния и сульфата в водных растворах $MgSO_4$ имеют взаимную потенциальную энергию электростатического взаимодействия, которая при 25° С почти в пять раз превышает энергию теплового их движения. По этой причине во всех растворах, содержащих ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-}, существует устойчивая ионная пара $MgSO_4^0$ с резко пониженной диффузионной подвижностью (см. табл. II. 10).

Известно, что около 20% ионов сульфата и примерно 10% ионов магния связано в виде ионной пары $MgSO_4^0$, остальные ионы магния ассоциируются в процессе диффузионной их миграции, по-видимому, с хлоридными ионами. Бо́льшая часть сульфатных ионов комплексируется с натрием. Хлориды магния и сульфаты натрия в бинарных растворах имеют коэффициенты диффузии, не очень значительно отличающиеся от коэффициента диффузии хлористого натрия. Вероятно, это обстоятельство определяет на-

блюдаемое распределение сульфатных ионов в диффузионной зоне подземных вод о-ва Оаху.

Вторая группа компонентов морской воды характеризуется значениями $F_i > 0$. При этом концентрация кальция на глубинах более 150 м значительно превышает его концентрацию в нормальной морской воде. Концентрация магния слегка повышена по сравнению с неразбавленной морской водой только на глубинах около 400 м. По всему разрезу диффузионной зоны резко повышена концентрация алюминия, кремнекислоты и йода. Все эти компоненты, за исключением йода, входят в состав водовмещающих базальтов. Химический состав последних приведен в табл. II. 11.

Таблица II.11

Химический состав базальтовых пород вулканогенной серии Кулау*

(Visher, Mink [271])

Составная часть	Содержание, %	Составная часть	Содержание, %	Составная часть	Содержание, %
SiO_2	50,45	MgO	7,67	H_2O^+	0,79
TiO_2	2,33	CaO	9,17	P_2O_5	0,27
Al_2O_3	14,94	Na_2O	2,84	SO_3	0,07
Fe_2O_3	3,28	K_2O	0,35	—	—
MnO	0,08	H_2O^-	0,23	—	—

* Среднее из 10 анализов.

Под влиянием гипергенных факторов (воды, кислорода, углекислоты) базальты подвергаются выветриванию. При этом основные компоненты минералогического их состава (кальциевые плагиоклазы, пироксены, оливин) уже на первых стадиях выветривания подвергаются значительным изменениям, постепенно замещаясь минералами — новообразованиями (глинистыми минералами, хлоритом, гидрослюдами, карбонатами и пр.). При этом в раствор переходят кремнекислота, щелочи, щелочные земли, а также небольшие количества алюминия и некоторые другие элементы. Представление о соотношении в растворах различных элементов дают экспериментальные исследования Ж. Педро [96]. В табл. II. 12 приведен состав растворов, формирующихся при фильтрации чистой воды и воды, обогащенной CO_2 (концентрация около 400 мг/л).

В том и в другом случаях интенсивно выносятся кремнекислота, щелочные и щелочноземельные катионы. Наличие в фильтрующейся воде углекислоты проявляется в резкой интенсификации выноса щелочноземельных катионов и железа. Вынос щелочных катионов, алюминия и титана также резко снижается. Вынос

Таблица II.12

Состав неизмененного базальта и фильтратов

(по Ж. Педро [96])

Компоненты	Интенсивность выноса, мг/л	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Сумма, мг/л	Ti*
Базальт	—	43,55	11,95	5,55	8,50	11,10	2,70	1,65	85	45 000
Чистая вода	2,8	57,7	23,2	Следы	1,0	2,2	10,3	5,6	100	176
Вода с CO_2	3,0	62,6	2,5	6,8	8,3	13,0	4,1	2,7	100	21

* Спектральный анализ (мг/кг).

кремнекислоты увеличивается, но менее значительно, чем щелочноземельных катионов.

Сопоставляя соответствующие данные таблиц II.6 и II.12, обнаруживаем, что субаквальное выветривание базальта в морской воде характеризуется следующими особенностями. Из базальтов в воду переходят кремнекислота, алюминий, кальций, магний и, вероятно, титан. Другую причину локального их обогащения в морской воде указать нельзя: химические и биохимические процессы в гомогенной водной фазе, приводящие к повышению концентрации перечисленных элементов, отсутствуют. Переходу в водную фазу алюминия, магния, титана и особенно кальция способствует, по-видимому, повышенная концентрация хлоридных ионов. Это следует из экспериментально установленной, но пока недостаточно изученной каталитической способности хлоридных ионов, которая линейно зависит от их концентрации [222]. Каталитическое действие хлоридных ионов отчетливо проявляется при перекристаллизации арагонита в кальцит [132], в процессах доломитизации карбонатных осадков и в процессах растворения карбонатных и сульфатных пород [66, 149, 185], в процессах образования геденбергита [62а], превращения альбита в ортоклаз [24] и разложения силикатных минералов [154]. О высокой скорости изменения силикатных минералов при их взаимодействии с морской водой и обогащении последней кремнекислотой свидетельствуют результаты экспериментов, выполненных Маккензи и Гаррелсом [224].

Третья группа компонентов состава подземных вод характеризуется значениями показателя $F_1<0$. К этой группе относятся как макрокомпоненты (Na, K), так и микрокомпоненты (Fe Li, PO_4, F, B) морской воды. Из числа последних только бор охарактеризован количественно, остальные же присутствуют в воде, вероятно, в концентрациях, не открываемых использованными методами анализа вод. Процессы выветривания базальтов сопро-

вождаются, как известно, выносом из породы щелочных элементов, интенсивность которого зависит, в частности, от концентрации в водной фазе углекислоты (см. табл. II. 12). В рассматриваемом случае эти элементы, как видно из табл. II.4, не выносятся из твердой фазы, а ею поглощаются, так как дефицит этих элементов в водной фазе, отчетливо выраженный во всех анализах, возрастает по мере снижения солености воды.

Вероятной причиной снижения содержания калия является необменное его поглощение минеральным веществом. Процесс этот широко распространен в седиментационных бассейнах и существенно ограничивает миграцию калия в подземных водах. Поглощение натрия при невысоких температурах, по экспериментальным данным С. Грегора [194], может быть следствием образования аутигенных силикатов натрия при каталитическом воздействии хлоридных ионов. Этот процесс протекает с гораздо большей скоростью и поэтому проявляется более отчетливо при высоких температурах и давлениях [154]. Фиксация бора и лития морской воды глинистыми минералами отмечается рядом исследователей и находится в основе одного из методов идентификации пресноводных и морских осадков [44].

В IV группу входят ионы HCO_3^-, NH_4^+ и NO_3^-. Распределение HCO_3^- в подземных водах зависит, как правило, от карбонатного равновесия, имеющего локальный характер. Это обстоятельство определяет высокую скорость установления карбонатного равновесия в гомогенных системах и значительно меньшую скорость в гетерогенных системах, где лимитирующей стадией является диффузионный перенос из твердой в жидкую фазу. Например, У. Бек и В. Ханшоу [157] установили, что в толще третичных карбонатных отложений Флориды, скорость движения подземных вод в которых варьирует от 2 до 15 м/год, карбонатное равновесие относительно кальцита устанавливается за 3000 лет, а относительно доломита за 15 000 лет. В обоих случаях время исчислено на основе радиоуглеродных измерений. Понятно, что при меньшей скорости движения подземных вод время установления карбонатного равновесия соответственно сократится. Ионы NH_4^+ и NO_3^- распределены в вертикальном разрезе диффузионной зоны незакономерно. Причины такого их распределения установить на основе имеющейся информации невозможно.

На рис. II. 27 показано распределение в вертикальном разрезе диффузионной зоны подземных вод о-ва Оаху относительной концентрации ряда ионов и кремнекислоты. Рис. II. 27 составлен по данным табл. II.6. Основываясь на теории гидрогеохимических полей, можно отметить характерные особенности диффузионно-молекулярного массопереноса из морской воды в пресную в гипергенной изобарно-изотермической системе, твердая фаза которой представлена базальтовыми высокопористыми породами. Эталоном являются хлоридные ионы, распределение которых на глубинах от 394 до 117,5 однозначно указывает на диффузионную

миграцию хлоридных солей из зоны подземных вод, располагающейся на глубинах более 256 м. Математической моделью процесса миграции хлоридных ионов является уравнение (I. 55).

Распределение ионов брома и сульфата, химически инертных в данной обстановке, столь мáло отличается от распределения хлоридных ионов, что в масштабе рис. II. 27 изобразить кривые для каждого иона в отдельности оказалось невозможным. Это означает, что массоперенос ионов хлора, брома и сульфата происходит в тождественных краевых условиях при очень близких по величине кинетических константах. Математической моделью миграции ионов брома и сульфата также является уравнение (I.55).

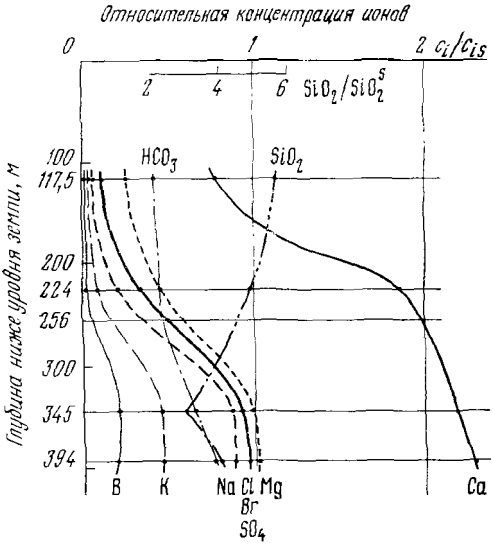


Рис. II.27. Распределение относительной концентрации ионов в диффузионной зоне подземных вод о-ва Оаху в зависимости от глубины:
c_i — наблюдаемая концентрация i-го иона; c_{is} — его концентрация в неразбавленной морской воде

Распределение брома, калия, натрия, магния и кальция характеризуют кривые, конфигурация которых подобна кривой для хлоридных ионов. Это означает, что массоперенос всех этих ионов происходит в близких краевых условиях. Однако более или менее значительное отклонение кривых $c_i/c_{is}=f(h)$ от кривой распределения хлоридных ионов указывает на наличие фактора, обусловливающего неполную однозначность краевых условий, несмотря на тождественность начальных и внешних граничных условий. Таким фактором является, по всей вероятности, химическая активность базальтов, подвергающихся субмаринному выветриванию. Иначе говоря, в системе должны существовать внутренние источники (кальция и магния) и стоки (бора, калия и натрия) диффундирующих из морской воды ионов, интенсивность которых не настолько велика, чтобы вызвать принципиальное изменение физической модели переноса этих ионов по сравнению с ионами хлора, брома и сульфата. Такие изменения наблюдаются (под влиянием того же фактора) при миграции ионов HCO_3^- и кремнекислоты. На это указывает характер кривых для HCO_3^- и SiO_2, совершенно отличных от кривых для других ионов. В этом случае влияние внутренних источников (кремнекислота) и стоков (гидрокарбонат-ион) столь значительно, что именно они, а не начальные условия определяют основные черты массопереноса.

По абсолютной величине F_i (см. табл. II.6) можно сделать следующие замечания о распределении и интенсивности источников и стоков некоторых ионов. Уменьшение концентрации ионов при сопутствующем возрастании абсолютной величины F_i свидетельствует о более или менее равномерном распределении источников и стоков по всему разрезу диффузионной зоны. Такая ситуация характерна для ионов алюминия, кальция, магния, натрия, калия. По-иному обстоит дело с бором, концентрация которого уменьшается снизу вверх, а величина F_i остается практически постоянной. Вероятно, что в этом случае поглощение бора происходит только при достаточно высокой концентрации хлоридных ионов, по-видимому, не менее 6,3 г/л.

Гидрогеологи [237, 261], работающие на Гавайских островах, высказывают предположение, что на глубинах более 400 м, т. е. на глубинах, на которых мощный осадочный чехол (гетерогенный по своему происхождению) сменяется донными океаническими осадками, подземные воды свободно сообщаются с водой океана. Этому предположению противоречит распределение в вертикальном разрезе диффузионной зоны таких элементов, как бор, калий и натрий, относительная концентрация которых на глубине 394 м меньше такой же концентрации хлоридных ионов. При наличии гидравлической связи подземных вод с водой океана концентрация этих элементов на некоторой глубине была бы постоянной и близкой к c_{is}. Этому условию должны соответствовать кривые, проходящие в непосредственной близости к кривой для хлоридных ионов. Фактически этого не наблюдается, поэтому предположение не соответствует, по-видимому, реальной обстановке. Более вероятно, что и донные осадки, и осадочный чехол гидравлически разобщают воды океана и подземные воды (морского генезиса). Происходит диффузионное обессоливание последних без их возобновления.

На основе выполненного анализа диффузионно-молекулярного массопереноса в гетерогенной изобарно-изотермической системе морская вода — чистая вода — базальт (на примере подземных вод о-ва Оаху) можно сделать следующие выводы.

В системе вулканогенные породы⇄подземные воды морского происхождения⇄подземные воды атмосферного происхождения химический состав подземных вод формируется под влиянием: а) первоначального состава морской воды и атмосферных осадков; б) молекулярно-диффузионного массопереноса из зоны вод морского генезиса в зону вод атмосферного происхождения; в) молекулярно-диффузионной массопередачи между твердой и жидкой фазами системы.

Все компоненты состава вод зоны морского генезиса диффундируют в зону вод атмосферного происхождения, вследствие чего между этими зонами формируется зона вод с переменной соленостью и составом, имеющая диффузионное происхождение. Воды

морского генезиса подвергаются при этом прогрессирующему обессоливанию, а пресные воды прогрессирующему засолению.

Ионы хлора, сульфатной серы и брома химически не реагируют с твердой фазой, т. е. являются консервативными компонентами состава подземных вод. Их распределение в вертикальном разрезе подземных вод и концентрация в каждой точке последних определяются процессами концентрационной диффузии.

Неконсервативные компоненты разделяются на четыре группы. К первой из них относятся элементы, концентрация которых ниже ожидаемой, если исходить из предположения о диффузионно-молекулярном смешении морской и пресной воды. Вероятной причиной является поглощение этих элементов твердой фазой. Эта группа включает Na, K, Li, PO_4, F, B. В глубоководных донных осадках натрий относился к консервативным элементам, калий и бор преимущественно поглощались твердой фазой осадков, а литий, наоборот, переходил из твердой фазы в жидкую.

Ко второй группе относятся кальций, магний, кремнекислота, алюминий и йод, концентрация которых превышает ожидаемую. Вероятной причиной является переход всех этих элементов, кроме йода, из твердой фазы в жидкую. В глубоководных донных осадках кальций также переходил из твердой фазы в жидкую, магний же, наоборот, переходил из поровых вод в твердую фазу.

К третьей группе относится только титан, концентрация которого повышена в водах высокой солености и понижена в водах низкой солености.

Четвертая группа включает ионы HCO_3^- и NO_3^-. Концентрация их ниже ожидаемой в водах с повышенной соленостью и выше ожидаемой в водах с пониженной соленостью. Вероятно, что концентрация ионов HCO_3^- определяется карбонатным равновесием, а ионов NO_3^- поступлением их из зоны почвенных вод.

Распределение неконсервативных элементов в вертикальном разрезе подземных вод определяется их диффузионной миграцией из зоны морских вод в зону пресных вод, с одной стороны, и процессами массопередачи между твердой и жидкой фазами системы, с другой стороны.

СТАДИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ

Введение

Донные осадки морей и прибрежных частей океана вместе с заключенными в них поровыми водами в ходе тектонической эволюции земной коры переходят в стадию континентального (островного) развития. Так, океан и моря становятся источником вод стратисферы. Представление о седиментационных водах морского генезиса приобретает геологическую достоверность и обоснование.

Однако уже на стадии субаквального развития поровые воды донных осадков претерпевают, как было показано выше, сложную геохимическую эволюцию, существенно изменяющую первоначальный состав погребенных морских вод. Эволюция эта причинно связана с процессами массообмена между твердой и жидкой фазами осадков, вызывающими в свою очередь процессы массообмена между поровыми водами осадков и свободной водой морей и океана.

Переход донных осадков в континентальную фазу развития сопровождается резким изменением краевых условий нахождения поровых вод.

Во-первых, потому, что у верхней границы осадков формируется зона активного водообмена подземных вод, которая из-за малой солености находящихся в ней вод становится постоянно действующим стоком для минерального вещества, растворенного в поровых водах донных осадков. Вследствие этого минеральное вещество поровых вод непрерывно выносится — по механизму концентрационной диффузии — в зону активного водообмена. Это означает, что содержание в поровых водах консервативных компонентов их состава — в первую очередь хлоридных солей — в ходе времени непрерывно уменьшается: поровые воды подвергаются обессоливанию. При тех мощностях донных осадков, которые наблюдаются в реальных седиментационных бассейнах, консервативные компоненты состава поровых вод могут сохраняться в осадках не древнее кайнозойского возраста [116, 123].

Во-вторых, поровые воды водопроницаемых горизонтов донных осадков могут подвергнуться конвективному переносу и замещению водами другого генезиса, например метеорными, что влечет за собой интенсификацию процессов обессоливания поровых вод неводоносных прослоев донных осадков.

В-третьих, потому, что интенсивность континентальных геотермических полей очень высока сравнительно с их интенсивностью в океанах и морях. В связи с этим резко изменяются числовые значения кинетических параметров процессов массопереноса и химических реакций, а сами эти процессы резко интенсифицируются.

Все это означает, что процессы геохимической эволюции поровых вод донных морских осадков (седиментационных вод морского генезиса) не только не затухают на континентальной стадии развития, но, наоборот, должны быть более интенсивными, чем на стадии субаквального их развития.

Рассмотрим специфику этих процессов на основе теории гидрогеохимических полей. Выбор представительных бассейнов для этого рассмотрения сделать нелегко: а) в этих бассейнах должны находиться бесспорно седиментационные воды морского генезиса; очевидно, что этому условию могут соответствовать только бассейны, чехлы которых слагаются морскими осадками не древнее

кайнозойского возраста; б) соленость воды бассейнов осадконакопления не должна значительно отличаться от солености воды океана; в противном случае сопоставление геохимической истории поровых вод на стадиях субаквального (см. выше) и континентального их развития окажется затруднительным; в) в этих бассейнах не должно быть никаких иных источников хлоридных солей, кроме погребенных морских вод; следовательно, в бассейнах не должно быть галогенных формаций; г) бассейны должны быть изучены в геологическом и гидрогеологическом отношении, а воды их химически опробованы в вертикальном разрезе бассейнов.

Всем этим условиям соответствуют только некоторые бассейны японских островов и в меньшей мере о-ва Сахалина. Поэтому ниже рассмотрим геохимическую историю подземных вод двух самых крупных седиментационных бассейнов Японии (Канто и Ниигата) и очень кратко подземных вод Сахалина.

Неогеновые бассейны Японии

На востоке Евроазиатского материка от Чукотки до Индонезии протягивается Тихоокеанский пояс кайнозойской 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, в среднем или даже в самом конце плейстоцена. Это дает возможность проследить геохимическую историю вод седиментационного генезиса в начальный период их континентального развития.

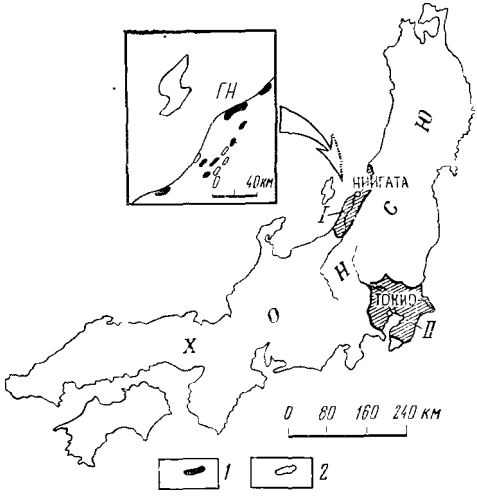


Рис. II.28. Седиментационные бассейны Ниигата (I) и Южный Канто (II) на о-ве Хонсю (Япония):

1 — газовые поля; *2* — нефтяные поля бассейна Ниигата; *ГН* — газовое поле Ниигата

Удобными объектами для такого изучения являются газопродуктивный бассейн Южный Канто, находящийся на тихоокеанском побережье острова Хонсю (Япония), и газонефтеносный бассейн Ниигата, расположенный в северо-западной прибрежной части этого же острова (рис. II.28).

На севере, западе и юге бассейн окаймлен невысокими горными сооружениями (рис. II. 29). Поверхность бассейна представляет собой аллювиальную равнину, интенсивно расчлененную

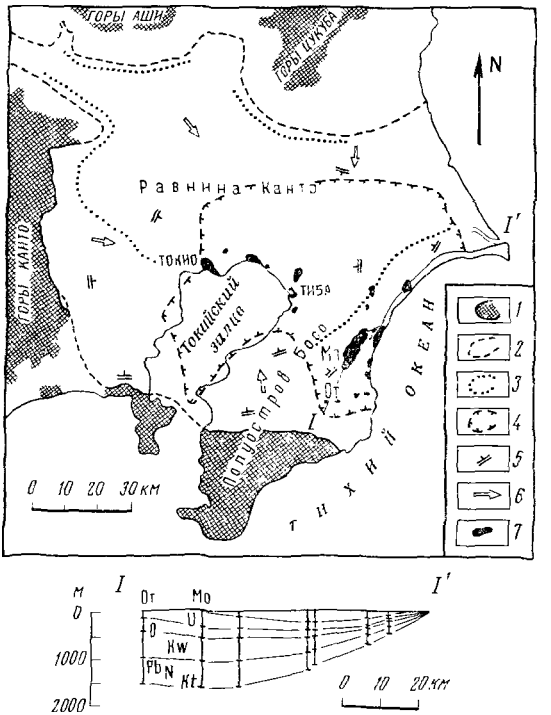


Рис. II.29. Схема бассейна Южный Канто (по Marsden, Kawai [233], Isomura [208], Kino [211]):

1 — выходы на поверхность отложений древнее группы Кадзуса; *2* — граница распространения отложений группы Кадзуса; *3* — граница распространения отложений группы Нарита; *4* — предполагаемая газопродуктивная площадь; *5* — простирание и падение отложений группы Кадзуса; *6* — направления вторжения метеорных вод; *7* — газовые поля, в том числе Ot — Отаки, Мо — Мобара. Формации: U— Умегасе, O— Отадаи, Kw— Кивада, Oh— Охара, N — Намихана, Kt — Катсура

эрозионной сетью. В основании осадочного выполнения бассейна, имеющего синклинальную структуру, находятся дислоцированные меловые отложения и континентальные осадки палеогена. Бассейн заложился в раннем миоцене. В среднем и позднем миоцене, в плиоцене и в плейстоцене шло накопление морских осадков суммарной мощностью более 6000 м (табл. II.13). Наиболее интенсивно прогибание дна бассейна происходило в районе г. Тиба, где отмечаются максимальные мощности осадков группы Кадзуса

Таблица II.13

Схема стратиграфии и литологии седиментационного бассейна Южный Канто (Япония)

Возраст	Группа	Формация	Максимальная мощность, м	Литологический состав	Условия образования[5]
Голоцен — поздний плейстоцен (моложе 22 тыс. лет)[1]		Терраса Юрикуте (аллювиальная)	40	Песок, гравий, алевриты, лигнит	
Поздний плейстоцен (моложе 100 тыс. лет)[1]		Террасы аккумулятивные: Хайюма, Тагикава, Мусасино	30		Прибрежно-морская равнина
Плейстоцен (старше 100 тыс. лет)	Иратаи[2]	—	500	Песок, гравий, алевриты, глины, аргиллиты, туфы и пепел	Залив открытого моря
Ранний плейстоцен — ранний плиоцен	Кадзуса[3]	Умегасе Отадаи Кивада Охара Намихана Катсура	3000	Глинистый песок, рыхлые песчаники (пески), алевролиты Конгломераты, туфовые песчаники, алевролиты	Залив открытого моря, глубина до 1000 м
Поздний миоцен	Тойока[4]	—	1000	Алевролиты, песчаники с пирокластами	Залив открытого моря
Средний миоцен	Сакума[4]	—	2000	Песчаники, алевролиты, конгломераты	—
Ранний миоцен	Хота[4]	—	—	Туфовые песчаники, алевролиты, пирокласты, интрузии ультраосновных пород	—

Фундамент: дислоцированные отложения палеогена — мела.

Примечание. [1] Датировка по С-14 [192].
[2] Центральная часть бассейна [211].
[3] Разрез газового поля Кусокури, западное побережье бассейна [268].
[4] Разрез изучен в горах полуострова Босо [192].
[5] По работе [32].

и группы Нарита. В период формирования осадков группы Кадзуса площадь бассейна составляла 13 тыс. км^2, глубина бассейна доходила до 1000 м и более. Осадки группы Нарита формировались в меньшем по площади бассейне, который рассматривают как палеотокийский залив (см. рис. II. 29). 100—80 тыс. лет назад залив исчезает, а на его месте появляется прибрежно-морская равнина, в пределах которой формируются пресноводные и солоноватоводные аллювиальные и дельтовые отложения, а в период кратковременных морских трансгрессий и мелководные морские осадки.

Слои группы Кадзуса падают к центру бассейна у г. Тиба под углами до 2—6°, редко до 12°. Локально они осложнены небольшими складками и пологими ундуляциями, а также разрывами, которые образовались в ходе нижнеплейстоценовых складчатых движений.

Направления движения пластовых вод группы Кадзуса показаны на рис. II. 29. В северо-западной части бассейна они совпадают с направлениями движения пластовых вод группы Нарита [211]. Здесь эта группа содержит горизонт грунтовых вод и три горизонта напорных вод, нижний из которых залегает на глубинах до 400 м и более. Воды эти приурочены к морским песчаным осадкам, разделяемым глинами, алевритами и аргиллитами. В первом сверху горизонте напорных вод (глубина залегания до 200 м) содержание хлоридных ионов возрастает от нескольких (вблизи выходов горизонта на поверхность земли) до 250 мг/л (в центральной полосе СЗ—ЮВ простирания на северо-западе бассейна). Такие содержания этих ионов указывают, по мнению японских гидрогеологов, на полуконнетное происхождение вод этого горизонта [211]. Вторжение метеорных вод в краевых частях отложений группы Кадзуса началось в конце плиоцена [233]. Проницаемость песков и слабо сцементированных песчаников, являющихся газопродуктивными коллекторами, варьирует от 30 до 3000 мд при средней пористости около 30%. В пределах газового поля Куюкури температура воды на глубине 500 м равна ~23° С, 1200 м ~35° С, 2000 м ~40° С (месторождение Токийское). Термальные источники в пределах бассейна Южный Канто отсутствуют. Бассейн в целом находится за пределами поясов четвертичного вулканизма, столь свойственных японским островам. В бассейне продуцируются углеводородные газы.

БАССЕЙН НИИГАТА

Бассейн находится в северо-западной прибрежной части о-ва Хонсю. На востоке и юге он окаймлен горными сооружениями, на западе и северо-западе уходит под уровень Японского моря. Субаэральная поверхность бассейна представляет собой аллювиальную равнину, окаймленную вдоль горного обрамления конусами выноса. Протяженность равнины в субмеридиональном на-

правлении около 320 км, ширина до 50—60 км. В основании осадочного выполнения бассейна находятся метаморфизованные палеозойские породы, прорванные гранитными интрузиями. Осадконакопление в бассейне происходило в кайнозое. Оно началось с формирования мощной толщи субаквальных вулканогенных образований формации Цугава (табл. II.14). На последних несогласно залегает толща кайнозойских осадков мощностью, вероятно, более 8000 м. Толща слагается морскими песчано-глинистыми осадками миоцена и плиоцена и пресноводными и солоноватоводными осадками плейстоцена. В толще содержатся многочисленные слои и прослои пирокластических пород. Бассейн в целом имеет синклинальную структуру, а плиоценовые и плейстоценовые осадки залегают в широком троге северо-северо-восточного простирания глубиной до 2000 м. Слои осадков горизонтальные или смяты в пологие складки с максимальными углами падения до 10°, локально они рассечены сбросами. В бассейне развиты пресные грунтовые и напорные воды до глубин 200—300 м. Ниже воды соленые. Общая минерализация последних на большей части площади бассейна увеличивается с глубиной по кривой выпуклого типа [123, 225], на некоторых же участках она с глубиной вначале увеличивается, затем почти не меняется, а ниже постепенно уменьшается [204, 241]. Пластовые воды имеют давления, близко соответствующие гидростатическим, однако в пределах газонефтяных структур отмечены аномально высокие пластовые давления [225]. Проницаемость водоносных песчаных горизонтов достигает 10—50 дарси. Интенсивность циркуляции подземных вод, даже грунтовых, судя по распределению в них природного трития, очень низкая [264]. Бассейн располагается в зоне миоценового и частично в зоне четвертичного вулканизма. В связи с этим температура пластовых вод в этом бассейне значительно выше, чем в бассейне Южный Канто. С глубиной она увеличивается почти линейно и составляет на глубине 150 м ~26° С, 500 м ~34° С, 2000 м ~67° С, 4000 м ~111° С и 5000 м 136,7° С [204]. В пределах бассейна имеется много термальных источников. Здесь продуцируются углеводородные газы и имеются небольшие нефтяные месторождения (см. рис. II.28). Газы, так же как в бассейне Канто, представлены в основном метаном. Они не образуют самостоятельной газовой фазы, а растворены в пластовых водах второго и более глубоких водонапорных горизонтов.

Из сказанного следует, что геолого-гидрогеологические условия бассейнов Южный Канто и Ниигата очень близки. Их различия заключаются в следующем: в том и другом бассейне основная часть чехла слагается морскими песчано-глинистыми осадками, однако в бассейне Южный Канто они формировались почти все время в заливах открытого моря, а в бассейне Ниигата преимущественно в заливах полузамкнутого морского бассейна, сообщавшегося с открытым морем через узкие проливы севернее

Таблица II.14

Схема стратиграфии и литологии седиментационного бассейна Ниигата (Япония) [32, 192, 225, 236]

Возраст	Группа	Формация	Максим. мощность, м	Литологический состав	Условия образования
Поздний плейстоцен	Сироне (моложе 22 тыс. лет)		150	Пески, гравий, лигнит Глины Пески, алевриты	Озерно-солоноватоводные бассейны, морской залив
	Писиканбара (моложе 28 тыс. лет)		70	Алевриты, пески, лигнит	Озерные пресноводные бассейны
Плейстоцен	Уноха	Огуни	2000	Глины, песок, гравий, лигнит	Чередование пресноводных, солоноватоводных и морских бассейнов
		Цукуяма		Песок, гравий, илы	
Плиоцен		Хайдзуме	1000	Песчаники, алевролиты	Внутреннее мелководное море, а в конце плиоцена глубоководное море
		Писияма	1700	Аргиллиты, сланцы	
Миоцен	Кубики	Сийя	1300	Песчаники, аргиллиты	Залив внутреннего моря
		Терадзмори	1000	Аргиллиты	
		Пантани	1500	Плотные аргиллиты	Открытое море
		Мицуке		Туфы	
		Цугава	1700	Туфы, песчаники, конгломераты, аргиллиты	

Фундамент: палеозойский комплекс, граниты.

Таблица II.15

Химический состав пластовых вод неогеновых бассейнов Японии (мг/л)

Номер скважины	Интервал опробования или глубина, м	Формация[1]	t, °C	pH	$CO_{2своб}$	HCO_3^{-1}	CO_3^{2-}	Cl^-	I^-	Br^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	HBO_2
Бассейн Канто[2]																
Газовое поле Мобара, юго-западный участок[3]																
Т-2	236—453	$U_н — O_н$	18,2	8,0	8,9	1173	—	14 230	87,0	99,1	128	363	—	—	239	—
Т-5	249—420	$U_н — O_н$	18,5	7,9	8,3	889	—	18 200	116,9	136,3	194	479	—	—	310	—
Т-6	249—491	$U_н — O_н$	19,1	7,9	9,4	935	—	18 170	115,9	136,6	190	510	—	—	312	—
Т-4	312—548	$O_в — Kw_в$	20,6	7,9	8,9	1086	—	19 100	129,8	135,4	191	548	—	—	297	—
Т-8	493—908	$Kw_в — Kw_н$	24,7	7,8	10,0	1226	—	19 330	142,6	156,0	200	510	—	—	278	—
Газовое поле Мобара, центральный участок[3]																
709	245—500	$U_с — O_в$	18,6	7,9	7,7	927	—	13 550	73,2	92,7	120	353	—	—	200	—
702	249—503	$U_с — O_в$	17,9	7,9	7,7	874	—	12 410	67,4	86,0	100	311	—	—	188	—
735	248—510	$U_с — O_в$	17,5	7,8	5,8	981	—	14 630	81,6	97,9	135	385	—	—	241	—
914	241—512	$U_с — O_в$	20,3	7,8	7,7	822	—	17 800	108,2	125 8	213	501	—	—	218	—
913	226—604	$U_с — O_в$	20,4	7,8	11,8	855	—	18 350	117,2	109,1	212	524	—	—	288	—
912	233—656	$U_с — O_в$	21,7	7,9	5,3	915	—	18 610	122,6	139,0	220	507	—	—	307	—
920	703—1000	$Kw_в$	27,5	7,7	13,0	1280	—	19 340	136,5	140,9	199	482	—	—	334	—
Газовое поле Мобара, северо-восточный участок[3]																
F-2	216—540	$U_с — O_в$	20,0	8,0	7,7	964	—	17 170	96,7	130,2	174	450	—	—	278	—
F-13	255—540	$U_с — O_в$	20,0	8,0	9,4	938	—	18 490	104,0	119,7	183	519	—	—	289	—
O-9	610—700	$O_н — Kw$	23,3	7,8	11,2	1366	—	19 230	128,8	151,5	188	520	—	—	286	—

Таблица 1. Сравнительная таблица основных частот в ИК-спектрах поглощения [8].

Фрагмент	Частоты, см⁻¹	Интенсивность	Примечания
$C_{ar}-H_{ar}$	3000–3100	слабая	ароматические кольца
$C_{alpha}-H$	2850–2960	средняя	метильные и метиленовые группы
$C=O$ (кетон)	1710–1725	сильная	карбонильная полоса
$C=C_{ar}$	1450–1600	переменная	скелетные колебания ароматического кольца
$C-O$ (эфир)	1100–1250	сильная	асимметричные и симметричные колебания
$C-N$	1180–1350	средняя	амины, амиды
$N-H$	3300–3500	средняя	первичные и вторичные амины
$O-H$ (свободный)	3600–3650	сильная, узкая	спирты, фенолы
$O-H$ (ассоциированный)	3200–3400	сильная, широкая	водородные связи
$C=N$	1640–1690	средняя	оксимы, имины
$C=C$	1620–1680	переменная	алкены
$C-Cl$	600–800	сильная	хлорсодержащие соединения
$C-Br$	500–650	сильная	бромсодержащие соединения

Таблица 2. Сравнительная таблица основных частот в ИК-спектрах поглощения [9].

Фрагмент	Частоты, см⁻¹	Интенсивность	Примечания
$C-H$	2850–3000	средняя	алкильные группы
$C=O$ (кетон)	1705–1725	сильная	карбонильная полоса
$C=C$	1600–1680	переменная	алкены
$C-O$ (эфир)	1100–1250	сильная	асимметричные и симметричные колебания
$C-N$	1180–1350	средняя	амины, амиды
$N-H$	3300–3500	средняя	первичные и вторичные амины
$O-H$ (свободный)	3600–3650	сильная, узкая	спирты, фенолы
$O-H$ (ассоциированный)	3200–3400	сильная, широкая	водородные связи
$C=N$	1640–1690	средняя	оксимы, имины
$C=C$	1620–1680	переменная	алкены
$C-Cl$	600–800	сильная	хлорсодержащие соединения
$C-Br$	500–650	сильная	бромсодержащие соединения

Таблица 3. Сравнительная таблица основных частот в ИК-спектрах поглощения [10].

Фрагмент	Частоты, см⁻¹	Интенсивность	Примечания
$C-H$	2850–3000	средняя	алкильные группы
$C=O$ (кетон)	1705–1725	сильная	карбонильная полоса
$C=C$	1600–1680	переменная	алкены
$C-O$ (эфир)	1100–1250	сильная	асимметричные и симметричные колебания
$C-N$	1180–1350	средняя	амины, амиды
$N-H$	3300–3500	средняя	первичные и вторичные амины
$O-H$ (свободный)	3600–3650	сильная, узкая	спирты, фенолы
$O-H$ (ассоциированный)	3200–3400	сильная, широкая	водородные связи
$C=N$	1640–1690	средняя	оксимы, имины
$C=C$	1620–1680	переменная	алкены
$C-Cl$	600–800	сильная	хлорсодержащие соединения
$C-Br$	500–650	сильная	бромсодержащие соединения

Таблица 4. Сравнительная таблица основных частот в ИК-спектрах поглощения [11].

Фрагмент	Частоты, см⁻¹	Интенсивность	Примечания
$C-H$	2850–3000	средняя	алкильные группы
$C=O$ (кетон)	1705–1725	сильная	карбонильная полоса
$C=C$	1600–1680	переменная	алкены
$C-O$ (эфир)	1100–1250	сильная	асимметричные и симметричные колебания
$C-N$	1180–1350	средняя	амины, амиды
$N-H$	3300–3500	средняя	первичные и вторичные амины
$O-H$ (свободный)	3600–3650	сильная, узкая	спирты, фенолы
$O-H$ (ассоциированный)	3200–3400	сильная, широкая	водородные связи
$C=N$	1640–1690	средняя	оксимы, имины
$C=C$	1620–1680	переменная	алкены
$C-Cl$	600–800	сильная	хлорсодержащие соединения
$C-Br$	500–650	сильная	бромсодержащие соединения

Таблица 5. Сравнительная таблица основных частот в ИК-спектрах поглощения [12].

Фрагмент	Частоты, см⁻¹	Интенсивность	Примечания
$C-H$	2850–3000	средняя	алкильные группы
$C=O$ (кетон)	1705–1725	сильная	карбонильная полоса
$C=C$	1600–1680	переменная	алкены
$C-O$ (эфир)	1100–1250	сильная	асимметричные и симметричные колебания
$C-N$	1180–1350	средняя	амины, амиды
$N-H$	3300–3500	средняя	первичные и вторичные амины
$O-H$ (свободный)	3600–3650	сильная, узкая	спирты, фенолы
$O-H$ (ассоциированный)	3200–3400	сильная, широкая	водородные связи
$C=N$	1640–1690	средняя	оксимы, имины
$C=C$	1620–1680	переменная	алкены
$C-Cl$	600–800	сильная	хлорсодержащие соединения
$C-Br$	500–650	сильная	бромсодержащие соединения

Хонсю. Переход бассейна Ниигата в континентальную стадию развития совершился в нижнем плейстоцене (около 1,5 млн. лет назад), а бассейна Южный Канто в позднем плейстоцене (100—80 тыс. лет назад). Возможно, что территория газовых полей Куюкури (Южный Канто) освободилась от морских вод несколько раньше, так как отложения группы Нарита заходят в пределы этого поля только локально (см. рис. II. 29). Геотермальное поле бассейна Ниигата является более интенсивным, чем поле бассейна Южный Канто.

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В бассейнах Южный Канто и Ниигата под зоной активного водообмена мощностью 200—300 м находится зона соленых седиментационных вод морского генезиса. Эти воды изучены в химическом отношении в пределах газовых и нефтяных полей. Доступные нам гидрохимические материалы относятся к газовому полю Ниигата (см. рис. II. 28) и к газовым полям Куюкури (см. рис. II.29), протягивающимся вдоль Тихоокеанского побережья бассейна Канто (поля Отаки, Мобара и т. д.). И в том, и в другом случаях скважины опробовались только в одном интервале, причем в бассейне Канто интервалы опробования нередко достигают сотен метров. При графической и математической обработке материалов все данные (химический состав, температура и пр.) привязываются к средине интервала. Закономерности изменения химического состава вод с глубиной изучаются ниже с помощью статистических графиков и с помощью сводных гидрохимических разрезов, составленных по нескольким близкорасположенным скважинам. Последнее нежелательно, но в данном случае, вероятно, допустимо, так как геологическое строение газовых полей довольно простое. Гидрохимические данные по газовому полю Ниигата содержатся в книге «Геология и минеральные ресурсы Японии» [32], а по газовому полю Куюкури в статье Г. Исомура [208]. В первом случае фактически имеется сводный гидрохимический разрез по участку Утино, во втором 33 анализа по газовому полю Мобара, 26 анализов по газовому полю Отаки и 19 анализов по нескольким более мелким полям. Отдельные химические анализы воды имеются в других работах [233, 240, 262]. Большая часть этих гидрохимических данных сведена в табл. II.15.

ХЛОР

Поскольку в осадочных формациях японских островов галогенные образования отсутствуют, хлоридные ионы в пластовых водах седиментационных бассейнов Японии генетически связаны с морской водой, захороненной вместе с донными морскими осад-

ками. Изменение их концентрации возможно только в сторону ее уменьшения. В удалении от краевых участков бассейнов это уменьшение происходит вследствие процессов молекулярно-диффузионного выноса хлоридных ионов в зону активного водообмена. В результате этого распределение хлоридных ионов в вертикальном разрезе бассейнов должно характеризоваться выпуклыми кривыми.

На рис. II.30 показана зависимость концентрации хлоридных ионов от глубины в пределах трех участков газовых полей Ниигата, Токио и Мобара, а на рис. II.31 та же зависимость по 78 скважинам газовых полей Куюкури. Очевидно, что ниже зоны активного водообмена хлоридные ионы распределены по кривым выпуклого типа, что является однозначным показателем седиментационного их происхождения (вторая модель гидрогеохимических полей).

Концентрация хлоридных ионов увеличивается с глубиной от 1—2 г/л до концентрации, свойственной нормальной морской воде. В пределах газовых полей Куюкури последняя фиксируется на глубинах менее 700 м, а газового поля Ниигата на глубинах более 1700 м. Различие глубин нахождения этой концентрации является следствием разновременного перехода бассейнов Ниигата и Канто в стадию континентального развития [123].

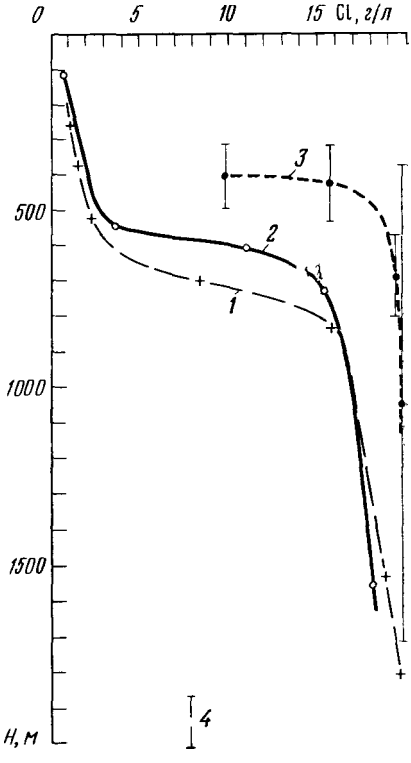


Рис. II.30. Зависимость концентрации хлоридных ионов в пластовых водах от глубины ниже поверхности земли.

Газовые поля: *1* — Ниигата, *2* — Токио, *3* — Мобара (северо-западный участок); *4* — интервал опробования пластовых вод

На рис. II. 31 видно, что до глубин 650—700 м концентрация с глубиной в общем возрастает, однако рассеяние точек очень значительно. На глубинах более 700 м концентрация хлоридных ионов с глубиной не изменяется, точки располагаются строго линейно, рассеяние их крайне мало́. Причины такого расположения точек установить нетрудно. Из-за относительной кратковременности континентального развития газовых полей Куюкури процессы молекулярно-диффузионного выноса хлоридных солей в зону активного водообмена распространились на глубину до 650—700 м, т. е. на 300—400 м ниже зоны активного водообмена.

Так как хлоридные ионы с твердой фазой не взаимодействуют, их концентрация на глубинах более 650—700 м остается постоянной и равной концентрации в нормальной морской воде. Выше указанной глубины сказываются процессы выноса хлоридных ионов, концентрация их уменьшается снизу вверх. Рассеяние же точек вызвано локальными факторами, геоморфологическими,

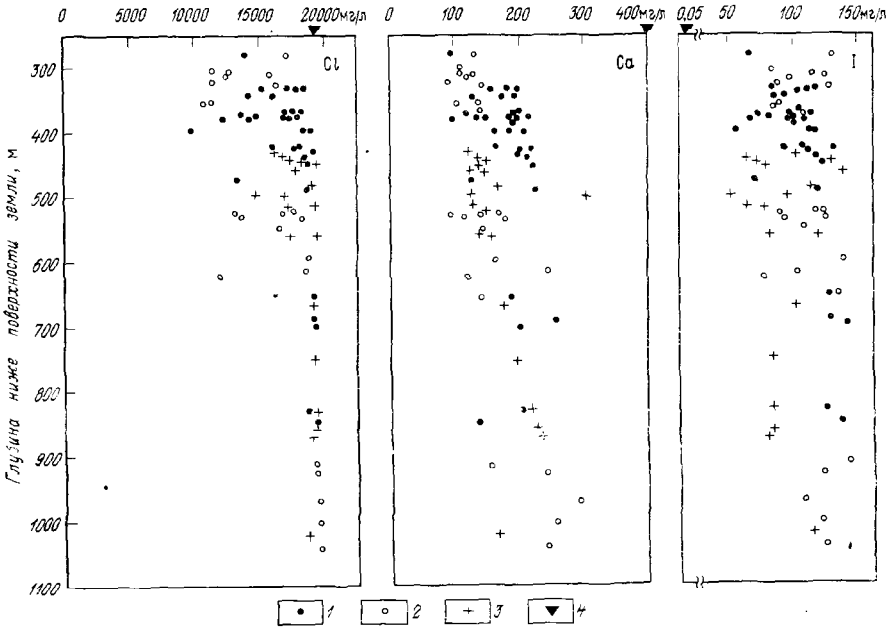


Рис. II.31. Изменение с глубиной концентрации ионов хлора, кальция и йода в пластовых водах газовых полей Куюкури, бассейн Южный Канто, Япония (по данным Isomura [208]):

1 — газовое поле Мобара; 2 — газовое поле Отаки; 3 — остальные газовые поля; 4 — концентрация ионов в морской воде

геологическими, гидрогеологическими и, в частности, блоковой структурой водоносных горизонтов.

Как и следовало ожидать, хлоридные ионы седиментационных вод морского генезиса являются консервативным компонентом состава погребенных морских вод, вследствие чего их распределение в вертикальном разрезе седиментационных бассейнов однозначно указывает на генезис вод, с одной стороны, и на направление и интенсивность геохимической их эволюции под влиянием процессов молекулярного массопереноса — с другой.

СЕРА

В пластовых соленых водах газоносных бассейнов Японии сульфатные ионы отсутствуют или встречаются в виде следов. В этих бассейнах идут интенсивные биохимические процессы

разложения органического вещества твердой фазы, которые сопровождаются образованием углеводородных газов и биохимической редукцией сульфатной серы [240, 262].

Сероводород присутствует в водах в количествах, не превышающих несколько мг/л. Вероятно, что он частично расходуется — по мере своего образования — на формирование аутигенных минералов железа, а частично диффундирует в зону активного водообмена.

КАЛЬЦИЙ

На рис. II. 31 и II. 32 показано изменение концентрации хлора, кальция, йода, магния, брома и аммония в пластовых водах

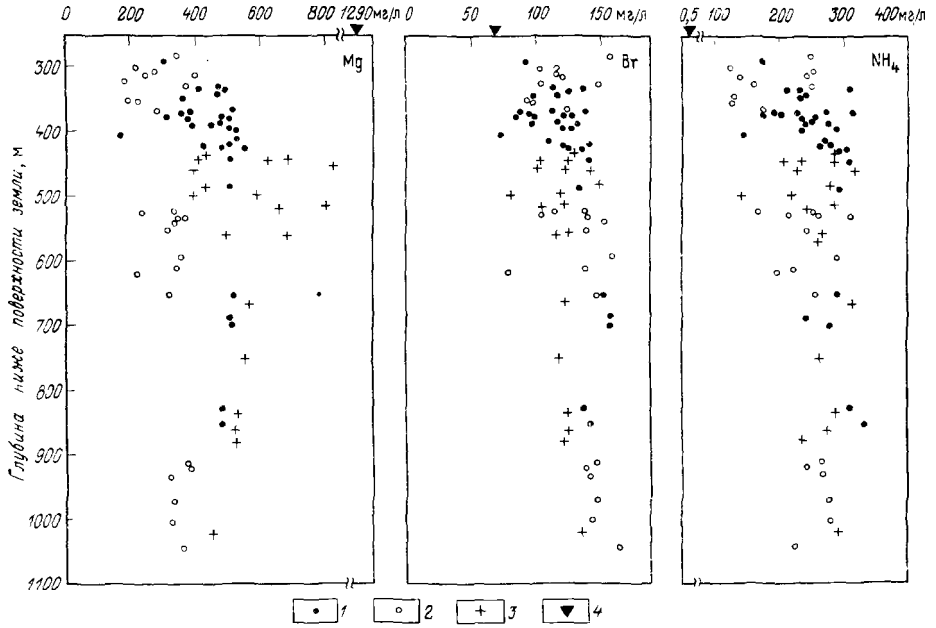


Рис. II.32. Изменение с глубиной концентрации ионов магния, брома и аммония в пластовых водах газовых полей Куюкури, Южный Канто (по данным Isomura [208])
(условные обозначения см. на рис. II.31)

газовых полей Куюкури в зависимости от глубины ниже поверхности земли.

Сравнивая расположение точке на графике $c_{Cl}=f(H)$ и на графиках $c_{Ca,\,Mg,\,I,\,Br,\,NH_4}=f(H)$, обнаруживаем одну принципиальную закономерность: концентрация ионов хлора на глубинах более 650—700 м практически не варьирует, концентрация же всех остальных ионов варьирует на всех глубинах; концентрация ионов хлора на глубинах до 650—700 м хотя и варьирует, но

всегда ниже их концентрации в нормальной морской воде; концентрация всех остальных ионов на всех глубинах может быть как выше (йод, бром, аммоний), так и ниже (кальций, магний) их концентрации в морской воде.

Повышенные концентрации ионов йода, брома и аммония могут быть только следствием их перехода из твердой фазы в жидкую. Пониженные концентрации ионов магния являются в основном, как мы увидим ниже, результатом их перехода из жидкой фазы в твердую. Концентрация ионов кальция в пластовых водах контролируется, с одной стороны, карбонатным равновесием и, с другой, процессами массопередачи между твердой и жидкой фазами горных пород.

Следовательно, все названные выше ионы, за исключением хлоридных, являются неконсервативными компонентами состава седиментационных вод морского генезиса.

В пределах газовых полей Куюкури концентрация ионов кальция в пластовых водах варьирует от 66 до 302 мг/л, т. е. на всех глубинах она ниже средней концентрации кальция в морской воде (410 мг/л).

Коэффициент обогащения F_{Ca} отрицательный на всех глубинах и варьирует от —17 до —78%. С глубиной он немного уменьшается, что находит, в частности, отражение в пределах его варьирования на разных глубинах: на глубинах до 725 м F_{Ca} варьирует от —37 до —78%, на глубинах более 725 м от —30 до —62%.

Концентрация кальция с глубиной, наоборот, увеличивается от 90—220 мг/л на глубинах менее 415 м до 160—290 мг/л на глубинах более 850 м (см. рис. II. 31). Линия регрессии, осредняющая все множество точек на графике $c_{Ca}=f(H)$, представляет собой кривую вогнутого типа.

В морской воде при температурах 20—25° С термодинамически равновесная концентрация кальция равна 410 мг/л при концентрации гидрокарбонатных ионов около 28 мг/л (Cl=19 г/кг). В пластовых водах Куюкури концентрация гидрокарбонатных ионов в результате разложения органического вещества возрастает до 760—1950 мг/л. Поскольку концентрация хлоридных и водородных ионов в этих водах близка к их концентрации в морской воде, увеличение концентрации гидрокарбонатных ионов должно сопровождаться соответствующим снижением концентрации кальция (произведение растворимости карбоната кальция в морской воде при температуре 20° С и pH от 7,5 до 8,0 равно $0{,}62—3{,}2\cdot10^{-6}$). Следовательно, часть кальция пластовых вод должна выпадать в осадок в виде аутигенных карбонатов, которые действительно наблюдаются в породах бассейнов Канто и Ниигата. Произведение растворимости карбоната кальция возрастает при увеличении температуры, поэтому концентрация ионов кальция с глубиной увеличивается, а коэффициент обогащения F_{Ca} соответственно снижается.

Если температуры повышены, как в бассейне Ниигата, то растворимость карбоната кальция может существенно возрасти и кальций может переходить из твердой фазы в жидкую, что и наблюдается в бассейне Ниигата (рис. II. 33).

В обоих бассейнах кальций мигрирует снизу вверх по механизму концентрационной диффузии, поскольку в этом направлении снижается величина химического потенциала кальция.

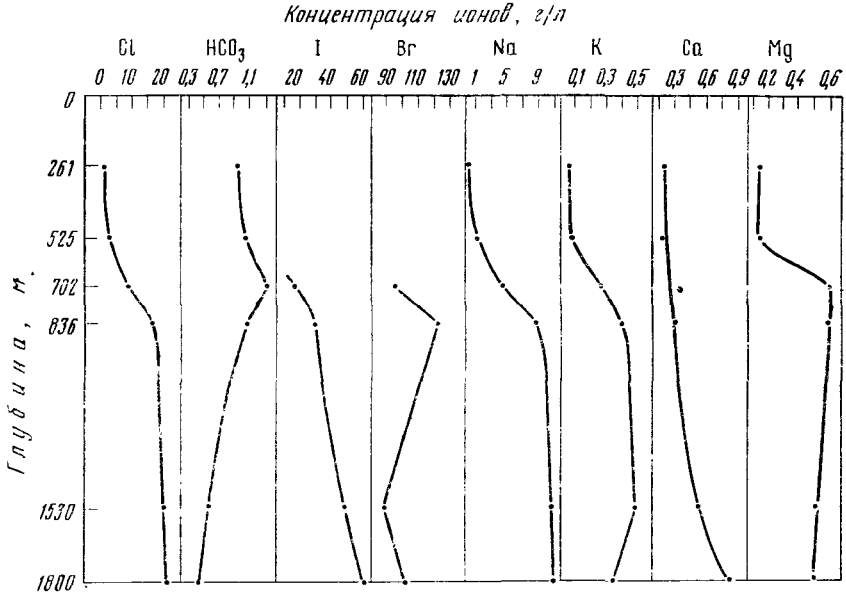


Рис. II.33. Изменение с глубиной концентрации ионов в пластовых водах газового поля Ниигата

Таким образом, на ранней стадии эпигенеза морских осадков, когда подземные воды обогащаются неорганическими продуктами разложения органического вещества (CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}), геохимическую историю кальция в подземных водах определяют: а) карбонатное равновесие; б) процессы массопередачи кальция между твердой и жидкой фазами; в) процессы диффузионного массопереноса кальция в водной фазе горных пород.

МАГНИЙ

Концентрация магния в пластовых водах газовых полей Куюкури варьирует от 172 до 700 мг/л (см. рис. II. 32). Это означает, что на всех глубинах она ниже концентрации магния в морской воде. Коэффициент обогащения F_{Mg} на всех глубинах отрицательный и варьирует от —42 до —79%. С основными анионами пластовых вод, хлоридными и гидрокарбонатными, магний труднорастворимых солей не образует. За счет каких же процессов

образуется его дефицит в пластовых водах Канто и Ниигата?

Какая-то часть магния, вероятно, незначительная, может связываться аутигенными минералами кремния. Однако большая часть недостающего магния была, по-видимому, поглощена твердой фазой: в бескислородных средах магний может замещать железо в структуре глинистых минералов [182]. Повышенная температура — сравнительно с температурой осадков во время их нахождения на дне моря — способствует поглощению магния твердой фазой [164]. Вероятно, поэтому концентрация магния с глубиной несколько снижается (см. рис. II. 33). Естественно, что на контакте с зоной активного водообмена концентрация магния убывает сверху вниз по кривой выпуклого типа: магний погребенной морской воды диффундирует в сторону снижения его концентрации. Это хорошо видно на рис. II. 33 и II. 32, особенно по расположению точек, относящихся к газовому полю Мобара.

В современных донных осадках океана средний коэффициент обогащения $F_{Mg} = -17{,}8\%$, а в пластовых водах Куюкури — 64,3%. Следовательно, процесс поглощения магния твердой фазой, начавшийся уже на субаквальной стадии развития седиментационных вод морского генезиса, продолжается и на начальной стадии континентального их развития.

НАТРИЙ

Распределение натрия в пластовых водах Ниигата в зависимости от глубины показано на рис. II. 33. Из последнего очевидно подобие кривых для хлора и натрия. Это является следствием совместной диффузионной миграции двух этих ионов. На вероятность последней указывают также коэффициенты обогащения F_{Na}, которые на глубинах более 836 м варьируют от —1 до +2%, т. е. в пределах методической ошибки, а на меньших глубинах от —19 до +6%.

Концентрация натрия в пластовых водах Канто охарактеризована тремя анализами при хлорности более 16 г/л. Во всех трех случаях она превышает теоретически ожидаемую: коэффициент обогащения F_{Na} равен +6,5, +7 и +11%. Такое увеличение концентрации натрия следует ожидать, поскольку концентрация других катионов (кальция и магния) уменьшилась, а должно быть:

$$\sum \text{мг-экв катионов} = \sum \text{мг-экв анионов}.$$

Кривая распределения натрия в пластовых водах бассейна Ниигата показывает, что натрий в них, так же как и хлор, имеет седиментационное происхождение и диффундирует из зоны соленых вод в зону активного водообмена (второй тип гидрогеохимических полей).

В глубоководных донных осадках океана натрий являлся консервативным компонентом состава погребенных океанических

вод. В пластовых водах бассейнов Ниигата и Канто он если не во всем разрезе бассейнов, то в значительной его части обменивается, вероятно, между жидкой и твердой фазами пород, т. е. выступает в роли неконсервативного элемента. Однако его распределение в вертикальном разрезе этих бассейнов определяется в основном не процессами массопередачи между твердой и жидкой фазами, а процессами молекулярно-диффузионной миграции из зоны соленых вод в зону активного водообмена.

КАЛИЙ

Концентрация калия в пластовых водах бассейна Ниигата варьирует от 42 до 472 мг/л, т. е. по абсолютной величине она может быть и больше, и меньше средней его концентрации в морской воде (390 мг/кг). Коэффициент обогащения F_K на глубинах до 1530 м включительно положительный, а на глубине 1800 м отрицательный. В первом случае он убывает с глубиной от +93% (261 м) до +26,5% (1530 м), а на глубине 1800 м равен —16%. Поскольку на последней глубине сумма анионов, выраженная в мг-экв/л, больше суммы катионов, то не исключено, что дефицит калия в этом случае является следствием методических погрешностей.

В пластовых водах Канто концентрация калия количественно охарактеризована в трех пробах при хлорности воды более 16 г/л. Его концентрация равна 337; 420 (Мобара) и 370 (Токио) мг/л, а коэффициенты обогащения F_K равны соответственно +1,5, +7 и +3%.

По знаку и величине фактора обогащения F_K и характеру кривой $c_K = f(H)$ можно сделать вывод, что калий выделяется из твердой фазы в жидкую, в пределах которой мигрирует в зону активного водообмена. Увеличение F_K снизу вверх (Ниигата) можно, вероятно, объяснить более высоким числовым значением коэффициента диффузии солей калия по сравнению с солями натрия и других катионов, находящихся в пластовых водах.

Выделению калия из твердой фазы в жидкую способствует повышенная температура. Вероятно, по этой причине F_K в пластовых водах Ниигата значительно превышает (на соизмеримых глубинах) F_K в пластовых водах Канто.

Следовательно, калий является неконсервативным компонентом состава пластовых вод бассейнов Ниигата и Канто, но его распределение в вертикальном разрезе этих бассейнов определяется в основном так же, как и распределение натрия, процессами массопереноса в пределах водной фазы.

ЙОД

Концентрация йода в пластовых водах Ниигата варьирует в пределах от 17,9 до 63,4 мг/л, а в пластовых водах Канто от 53,3 до 143,5 мг/л. Коэффициент обогащения F_I в пластовых во-

дах Ниигата варьирует от $+7{,}23\cdot10^4$ до $+12{,}59\cdot10^4\%$ и увеличивается с глубиной, так же как концентрация йода. Кривая $c_I=f(H)$ соответствует, по-видимому, третьей модели гидрогеохимических полей (см. рис. II. 33).

В пластовых водах Куюкури коэффициент варьирует от $+1{,}21\cdot10^5$ до $+4{,}27\cdot10^5\%$, т. е. почти на порядок величины больше F_I в бассейне Ниигата. Как видно из рис. II. 33, рассеяние точек с глубиной несколько уменьшается. В пределах каждого поля по отдельности (Мобара, Отаки) концентрация йода уменьшается с уменьшением глубины, причем вероятная кривая регрессии относится к выпуклым кривым.

Следовательно, йод в пластовых водах обоих бассейнов является неконсервативным компонентом их состава. Геохимическая история йода полностью определяется процессами массопередачи из твердой фазы в жидкую и опосредствованными ими процессами массопереноса в зону активного стока. Процессы эти протекают уже на стадии субаквального развития донных океанических осадков, для поровых вод которых характерны концентрации йода от 0,7 до 2,29 мг/л [148] и показатели обогащения F_I от $+1{,}3\cdot10^3$ до $+57{,}9\cdot10^3\%$.

При переходе донных морских осадков в континентальную стадию развития концентрация йода в водной их фазе возрастает до указанных выше величин. На один-два порядка возрастает также показатель обогащения F_I. Повышение это можно, вероятно, рассматривать как функцию температуры, так как последняя увеличивается от 2° С (донные осадки) до нескольких десятков градусов. Однако в бассейне Ниигата, где температура в полтора раза выше температуры в бассейне Канто, показатель обогащения F_I имеет величину порядка $+10^4\%$, а в бассейне Канто $+10^5\%$. Возможно, что в этих числах находит отражение зависимость активности ферментов биохимических реакций от температуры: она минимальна при низких температурах, затем, постепенно увеличиваясь, достигает максимума при температуре 45—50°, после чего резко снижается почти до нуля при температуре около 60° [41]. Другой причиной, по-видимому менее вероятной, пониженных концентраций йода в бассейне с наибольшими температурами может быть более низкое содержание йод-продуцирующего органического вещества в этом бассейне, так как глинистые пелагические осадки развиты в бассейне Канто значительно шире.

БРОМ

В пластовых водах бассейна Ниигата содержание брома варьирует в четырех пробах от 87,3 до 121 мг/л, а в 78 пробах вод бассейна Канто от 78,5 до 164 мг/л. В обоих бассейнах концентрация брома выше средней его концентрации в морской воде. Показатель обогащения F_{Br} в бассейне Ниигата варьирует в преде-

лах от +39 до +233%, в бассейне Канто от +38 до +180% *. В поровых водах донных осадков океана его концентрация была близка к средней концентрации в океанической воде. Следовательно, в опробованных интервалах глубин бром выделяется из твердой фазы в жидкую.

Абсолютную величину обогащения пластовых вод бромом или любым другим элементом, по сравнению с его содержанием в морской воде, можно вычислить по формуле [208]

$$d\,\mathrm{Br} = \mathrm{Br}_{\text{проба}} - \mathrm{Br}_{\text{море}} \frac{\mathrm{Cl}_{\text{проба}}}{\mathrm{Cl}_{\text{море}}}.$$

Например, в пластовых водах Куюкури dBr варьирует от 21,8 до 96,8 мг/л. Отношение в этих водах dI/dBr, по данным Т. Исомура [208], варьирует от 1,33 до 2,44, т. е. в очень узких пределах. Этот факт Исомура рассматривает, вероятно, правильно, как указание на происхождение йода и брома в пластовых водах Куюкури из одного и того же органического вещества, которым могут быть водоросли, обогащенные йодом и бромом. В пластовых водах бассейна Ниигата этот коэффициент варьирует от 0,27 до 1,92, т. е. в более широких пределах.

Распределение точек на графике $c_{\mathrm{Br}}=f(H)$ для пластовых вод Ниигата (см. рис. II. 33) не позволяет сделать определенных выводов о направлениях миграции брома в водной фазе горных пород.

В бассейне Канто (рис. II. 32) распределение точек указывает на повышение концентрации брома с глубиной и соответственно на миграцию его снизу вверх. Характерно снижение рассеяния точек с глубиной, что отличает график $c_{\mathrm{Br}}=f(H)$ от графика $c_{\mathrm{I}}=f(H)$. Вероятная линия регрессии относится к выпуклым кривым, следовательно, геохимическая история брома, неконсервативного компонента пластовых вод бассейнов Ниигата и Канто, характеризуется процессами, свойственными третьему типу гидрогеохимических полей.

АММОНИЙ

Одним из продуктов разложения органического вещества морских осадков является аммоний, близкий по своим химическим свойствам к щелочным металлам. В пластовых водах газовых полей Куюкури его концентрация варьирует от 124 до 334 мг/л, а газового поля Ниигата от 51,2 до 161 мг/л. В поровых водах слабопроницаемых отложений бассейна Ниигата верхний предел концентрации аммония равен 1383 мг/л [241]. Не исключено, что столь высокая его концентрация является следствием методических погрешностей (влияния градиента давления, наложенного при отпрессовывании образцов породы). Концентрация аммония в морской воде ниже 0,5 мг/л. В пластовых водах на-

* Величина отношения Cl/Br варьирует от 109 до 213%.

званных полей коэффициенты обогащения F_{NH_4} имеют величину порядка $n \cdot 10^4\%$. Следовательно, практически весь аммоний пластовых вод формируется за счет твердой фазы осадочных пород. В этом отношении аммоний является аналогом йода и гидрокарбоната. Однако, в отличие от гидрокарбонатных ионов, концентрация йода и аммония в пластовых водах Куюкури выше их концентрации в пластовых водах Ниигата (см. табл. II. 13).

Термодинамический анализ процессов разложения углевода (CH_2O) и аланина ($C_3H_7O_2N$) в замкнутой системе показал [266], что при разложении 0,1 грамм-атома органического углерода в 1 л морской воды ($p=1$ ат, $t=25°$ С) образуется (молей/кг): $CH_4 \sim 10^{-2}$, $HCO_3^- \sim 10^{-1}$, $HS^- \sim 10^{-2,5}$—$10^{-1,5}$, $NH_4^+ \sim 10^{-3}$—$10^{-1,5}$. Очевидно, что концентрации всех перечисленных продуктов разложения органического вещества очень высоки. Концентрации HCO_3^- и NH_4^+ в пластовых водах термодинамически открытых частей реальных бассейнов всегда ниже, чем приведенные числа. Следовательно, вероятным источником этих компонентов пластовых вод может быть органическое вещество водосодержащих отложений.

Распределение концентрации аммония в вертикальном разрезе газовых полей Куюкури подобно распределению йода и брома: концентрация аммония с глубиной несколько возрастает, а рассеяние точек на графике $c_{NH_4}=f(H)$ наибольшее на глубинах до $\sim$600 м. Очевидно, единственно возможной линией регрессии для всего множества точек является кривая выпуклого типа (третья модель гидрогеохимического поля). Это означает, что аммоний, переходя из твердой фазы в жидкую, мигрирует в последней по диффузионно-молекулярному механизму из зоны соленых вод в зону активного водообмена.

БОР

Данные по содержанию бора в пластовых водах Японии немногочисленны (см. табл. II.15). Однако они однозначно указывают на обогащение этих вод бором: содержание в них HBO_2 варьирует от 19,5 до 94 мг/л (в морской воде оно равно 19 мг/л), а показатель обогащения F_{HBO} имеет величину $n \cdot 10^2\%$, где $n=2,3$—$4,22$ в зоне соленых вод и 7,1—16,9 в зоне вод с хлорностью ниже 3 г/л.

Из этих чисел следует, что бор в пластовых водах бассейнов Японии формируется в основном за счет перехода из твердой фазы в жидкую. Увеличение его концентрации с глубиной показывает, что он диффундирует снизу вверх, т. е. в зону активного водообмена. Уменьшение показателя обогащения F_{HBO_2} с глубиной и повышенные абсолютные его значения в водах с невысокой соленостью можно, вероятно, рассматривать как указание на более медленную (сравнительно с хлоридными солями) его миграцию в водной фазе осадков.

Выводы

На ранней стадии континентального развития седиментационных вод морского генезиса, для которой характерно наличие в разрезе седиментационных бассейнов пластовых вод с величиной хлорности около 19‰, все компоненты ионно-солевого состава этих вод можно разделить в зависимости от их происхождения на ископаемые и литогенные.

К первым относятся компоненты, подавляющая часть атомов которых генетически связана с первоначальным составом погребенной морской воды. На стадии континентального развития концентрация таких атомов может изменяться только в сторону уменьшения. В зависимости от механизма уменьшения концентрации компоненты разделяются на консервативные и неконсервативные. К консервативным относятся хлоридные ионы, геохимическая история которых полностью определяется процессами массопереноса в водной фазе горных пород. С некоторым приближением к консервативным можно отнести также ионы натрия, показатель обогащения которых в зоне соленых вод имеет величину около $\pm 1-2\%$, а в зоне солоноватых вод от $+6$ до -19%. Геохимическая их история практически целиком определяется процессами массопереноса в водной фазе горных пород.

К неконсервативным ископаемым компонентам состава седиментационных вод морского генезиса относятся ионы кальция и магния, показатель обогащения которых имеет отрицательный знак и абсолютную величину порядка $n \cdot 10^{-2}\%$, где $n = 1{,}5-9{,}5$. Условно к этим же компонентам следует отнести сульфатные ионы, показатель обогащения которых близок к -100%. Геохимическая история этих компонентов определяется процессами аутигенного минералообразования (кальций), сорбционным поглощением твердой фазой (магний) и окислительно-восстановительными процессами в водной фазе (сульфатные ионы). Меньшее значение в истории этих компонентов имеют процессы массопереноса в водной фазе горных пород.

К литогенным относятся те неконсервативные компоненты состава пластовых вод, подавляющая часть атомов которых генетически связана с твердой фазой горных пород. Концентрация их по сравнению с концентрацией в морской воде резко повышена. Показатели обогащения имеют величину порядка $+n \cdot 10^5\%$ (йод; $n = 0{,}7-4{,}3$), $+n \cdot 10^4\%$ (аммоний; $n = 4-7$), $+n \cdot 10^2$ (бор; $n = 2{,}3-16{,}9$). Геохимическая история этих компонентов не находится в прямой связи с историей седиментационных вод морского генезиса, она полностью определяется термодинамически неравновесным характером системы твердая фаза (обогащенная йодом, азотом, бором) $\rightleftarrows$ жидкая фаза морских осадков. Распределение этих компонентов в вертикальном разрезе бассейнов является следствием молекулярно-диффузионного их выноса в зону активного водообмена.

Такие компоненты состава пластовых вод, как калий и бром, занимают промежуточное положение между ископаемыми и литогенными компонентами. Концентрация атомов этих компонентов отражает, с одной стороны, первоначальное их содержание в погребенной морской воде и, с другой стороны, переход их из твердой фазы в жидкую. Показатели обогащения таких компонентов имеют величину порядка $n \cdot 10\%$ ($n = 3{,}8$—$23{,}3$ у брома и до 9,3 у калия). Геохимическая история этих компонентов определяется одновременно протекающими процессами массопередачи из твердой фазы в жидкую и процессами массопереноса из зоны соленых вод в зону активного водообмена.

Последние процессы протекают по диффузионной кинетике. На это указывает сопоставление кривых распределения элементов в вертикальном разрезе бассейнов.

Кайнозойские бассейны Сахалина

Наибольшая часть территории Сахалина, входящего, так же как и японские острова, в пояс тихоокеанской кайнозойской складчатости, занята складчатыми антиклинальными структурами, осложненными разнообразными разрывными нарушениями. Седиментационные бассейны, т. е. отрицательные структуры, выполненные осадочными отложениями, представлены ограниченными по площади синклинальными прогибами и наложенными впадинами. В рельефе складчатые структуры пространственно совпадают со средневысотными горами, а бассейны — с низменностями. Осадочные чехлы бассейнов мощностью до 8000 м имеют в основном кайнозойский возраст и осложнены складками и разрывными нарушениями.

В кайнозойское время, а именно в это время сложилась современная структура Сахалина, геологическое развитие этого острова и японских островов имеет много общего. В палеогене на месте современного Сахалина и японского острова Хонсю была суша, морфологически представленная невысокими горами и возвышенными равнинами [32, 105]. Исключение составляли некоторые районы западного Сахалина и о-ва Хоккайдо, где в палеогене преобладающее значение имело морское осадконакопление.

В раннем миоцене острова вступили в новую геотектоническую стадию — стадию островных дуг, которая на Сахалине характеризуется, в частности, заложением депрессий в северной, центральной и юго-восточной его частях. В них происходит накопление мощных вулканогенных и морских песчано-глинистых осадков, которое прерывается на большей части Сахалина во второй половине среднего миоцена, когда остров, за исключением северо-восточной его части, представлял собой обширную равнинную низменность с многочисленными озерами и лагунами [105]. В верхнем миоцене и в плиоцене возобновляется морское осадконакопление во всех депрессиях, кроме юго-восточной ча-

сти Сахалина. Площади депрессий в это время постепенно сокращаются и в нижнем плиоцене значительная часть территории Сахалина превращается в сушу. Накопление осадков происходит в прибрежно-морских бассейнах, лагунах и заливах, соленость вод в которых была немного ниже, чем в нормальной морской воде. После среднеплиоценовой трансгрессии моря наступает новая его регрессия, в результате которой к концу плиоцена море окончательно покинуло территорию Сахалина [105]. Последний перешел в континентальную стадию развития.

Преобладание в депрессиях морского осадконакопления в кайнозойское время способствовало формированию и сохранению в них седиментационных вод морского генезиса, так же как в рассмотренных выше седиментационных бассейнах японских островов.

В чем же различие седиментационных бассейнов Сахалина и Японии, для которых характерна литолого-формационная общность водовмещающих отложений?

1. Бассейны Сахалина перешли в континентальную стадию развития раньше, чем бассейны Канто и Ниигата.

2. Геоструктурные особенности Сахалина способствовали развитию в синклинальных его структурах зон активного водообмена мощностью до 1500—2000 м [63], в то время как в бассейнах Японии максимальная мощность последних не превышает 300 м.

С этими же особенностями связано и развитие на Сахалине грязевого вулканизма [112], отсутствующего на Хонсю. Наличие последнего предполагает существование высокоподнятых областей питания глубоких горизонтов подземных вод, с одной стороны, и очагов локальной их разгрузки,— с другой.

3. Проницаемость водоносных и газонефтеносных отложений сахалинских и особенно южносахалинских бассейнов ниже, чем проницаемость аналогичных отложений японских бассейнов. В бассейнах северных районов Сахалина она, как правило, измеряется десятками миллидарси, редко сотнями и очень редко превышает 1000 миллидарси [33]. На юге Сахалина поровая проницаемость измеряется единицами, а трещинная — единицами или десятками миллидарси [144].

Вследствие этого преобладающим типом коллекторов воды, нефти и газа является, по мнению Хведчука [144], трещинно-поровый, массоемкость которого определяется в основном пористостью, а проницаемость — трещиноватостью. Вывод этот сделан применительно к районам Южного Сахалина, но его, по-видимому, можно распространить и на малопроницаемые отложения бассейнов Северного Сахалина.

4. Осадочное выполнение сахалинских бассейнов подверглось более интенсивным складчатым и разрывным дислокациям, обусловившим блоковое строение водоносных комплексов.

5. Наличие на Сахалине нефтяных, газонефтяных и газовых месторождений. К 1967 г. было разведано 36 месторождений. Ло-

Таблица II.16

Представительные гидрохимические разрезы пласто вых вод седиментационных бассейнов Сахалина (данные Сахалинского отделения ВНИГРИ [36])

Номер скважины	Интервал опробования, м	Водоносный комплекс: Индекс геологического возраста*	Глубина залегания, м: от	Глубина залегания, м: до	Мощность, м	t, °C (пластовая)	pH	Соленость, г/л	Концентрация, мг/л: Na + K	Ca	Mg	Cl	SO_4	HCO_3	CO_3	NH_4	I	Br	B	Дата отбора пробы
Нефтеносная площадь Некрасовка (Северный Сахалин)																				
1	1423—0434 II	N_2^1	0	2200	2200	—	Н. с.**	4,6	1 591,0	4,0	6,0	1 307	10	1 581,0	120,0	Н. с.	Н. с.	Н. с.	Н. с.	11/III-59 г.
1	2251—2262 XIV	N_1^3 н. ч.	2200	2700	500	78	7,7	14,1***	5 247,0	15,0	47,0	6 495	33,6	2 265,0	Сл.	9,0	Н. с.	Н. с.	Н. с.	8/VI-58 г.
1	2395—2404 XVI	N_1^3 н. ч.	2200	2700	500	—	8,0	12,4	4 630,0	31,0	11,0	5 833	45,0	1 693,0	119,0	4,0	7	14	Н. с.	13/II-58 г.
1	2448—2455 XVII	N_1^3 н. ч.	2200	2700	500	—	8.4	12,2	4 666,0	14,0	35,0	5 941	52,0	1 149 0	327,0	8,0	8	14	Н. с.	7/XII-57 г.
Нефтеносная площадь Сев. Колендо (Северный Сахалин)																				
2	1024—1039 XVII	N_1^3 н. ч.	900	1500	600	34	7,6	14,461	5 497,3	3,35	4,34	8 676	8,2	95,2	19,2	4,5	29,2	50,4	5,85	10/VII-68 г. 2/IX-68 г.
2	1336—1351 XVIIIa	N_1^3 н. ч.	900	1500	600	45	7 6	26,6	9 352,0	564,0	213,0	15 695	4,5	483,1	Нет	90,0	73,6	85,3	20,6	5/IV-65 г.
2	1416—1430 XVIII	N_1^3 н. ч.	900	1500	600	47	7,6	33,1	12 060,0	27,99	11,34	15 840	11,9	4 390	„	90,0	55,8	75,7	18,4	6/IX-63 г. 29/XII-63 г.
Нефтеносная площадь Кыдыланьи (Северный Сахалин)																				
2	1710—1740 VII	N_1^3 н. ч.	1500	3000	1500	Н. с.	7,2	16,24	5 306	69	43	5 266	25	5466	Нет	12	13	18	23	11/VII-62 г. 12/VII-62 г.
2	2042—2061 IX	N_1^3 н. ч.	1500	3000	1500	50	7,8	14,8	5 272	60	39	6 820	28	2601	„	Н. с.	Н. с.	Н. с.	Н. с.	29/VI-62 г. 29/VI-62 г.
2	2237—2244 XII	N_1^3 н. ч.	1500	3000	1500	Н. с.	7,9	11,4	4 074	64	21	5 358	58	1819	Сл.	Н. с.	Н. с.	Н. с.	Н. с.	8/VI-62 г. 12/VI-62 г.
2	2243—2250 XIIa	N_1^3 н. ч.	1500	3000	1500	Н. с.	7,8	4,7	1 736	Н. с.	Н. с.	2 269	Н. с.	702	„	Н. с.	Н. с.	Н. с.	Н. с.	6/XII-61 г. 9/XII-61 г.
Нефтеносная площадь Тунгор (Северный Сахалин)																				
19	2141—2154 XX	N_1^3 н. ч.	1500	2200	700	59	7,6	50,0	14 254	46	7	4 108	38	30 964	Нет	—	42	20	Н. с.	1959 г.
1	2140—2169 XX	N_1^3 н. ч.	1500	2200	700	65	8,0	47,6	15 128	21	42	11 130	11	21 289	Н. с.	—	Н. с.	1	27	15/VII-58 г.
Нефтепоисковая площадь Б. Холмская (Южный Сахалин)																				
3п	415—419	Pg_3tk	0	3000	3000	—	7,8	27,6	7 417	3002	70	16 560	239	27	168	18	30	29	81	14/VII-67 г.
3п	683—691	Pg_2nd	0	3000	3000	39,5	9,1	29,6	8 720	2936	Нет	17 402	48	128	240	30	22,3	37,9	53	25/VII-69 г.
3п	890—868	Pg_2nd	0	3000	3000	39,5	7,2	29,7	7 660	3274	84	17 999	13	104	Нет	24	25,8	40	71,6	13/VIII-69 г.
3п	1647—1653	Pg_2nd	0	3000	3000	—	9,5	20,2	7 000	665	Нет	12 162	85	146	72	12	5,7	33,6	4,4	13/VIII-69 г.
3п	1860—1870	Cr_2kr	0	3000	3000	—	8,2	27,1	6 573	3908	„	15 856,4	198,4	30,5	462	62,5	12	30	—	14/III — 1/IV-68 г.
3п	1922—1927	Cr_2kr	0	3000	3000	76,5	7 1	32,4	8 224	3914	90	19 800	76	73	Нет	15	36	39	141	11/II — 13/III-68 г.
3п	2080—2087	Cr_2kr	0	3000	3000	72	7,1	33,6	8 304	4232	94	20 520	72	98	„	30	38,9	40,5	146	5/VIII — 19/VIII-67 г.

Примечание. * Значения индексов геологического возраста: N_2^1 — нутовская свита плиоцена; N_1^3 н. ч. — нижнеокобыкайская подсвита миоцена; Pg_3tk — такарадайская свита верхнего палеогена; Pg_2nd — нижнедуйская свита среднего палеогена; Cr_2kr — красноярковская свита верхнего мела.
** Н. с. — нет сведений.
*** Возможно испарительное концентрирование воды при отборе пробы.

кализованы они главным образом в отложениях окобыкайской свиты верхнего миоцена и в меньшей степени в отложениях дагинской свиты среднего миоцена и нутовской свиты плиоцена.

Понятно, что эти особенности сахалинских бассейнов оказали существенное влияние на формирование региональной гидрогеохимической их структуры (мощность зоны пресных вод и пр.). Но оказали ли они воздействие на геохимические признаки седиментационных вод морского генезиса, неизвестно. Ответ на этот вопрос получить нелегко из-за недостатка информации. Последняя относится к водам газонефтеносных структур и получена при бурении поисково-разведочных и эксплуатационных скважин на нефть и газ, гидрогеологическое опробование которых редко соответствует предъявляемым к нему требованиям.

ХЛОР

Первое, что обращает на себя внимание, это относительно низкая концентрация хлоридных ионов на глубинах до 3000 м (табл. II.16). Сопоставление частот встречаемости различных концентраций ионов хлора в пластовых водах Канто и Сахалина (бассейны северной и центральной его частей), сделанное в табл. II.17, выявляет эту особенность пластовых вод Сахалина *.

Таблица II.17

Сопоставление частот встречаемости концентраций ионов хлора в пластовых водах Канто и Сахалина*

Интервалы концентрации хлоридных ионов, г/л		1—3	3—5	5—7	7—9	9—11	11—13	13—15	15—17	17—19	19—20
Встречаемость (число проб)	а					2	8	9	10	30	29
	б	43	70	77	30	13	10	9	7	2	

* Здесь и далее: а) бассейн Канто; б) бассейны Сахалина.

Типовым примером могут служить пластовые воды нефтеносной площади Некрасовка (см. табл. II.16), в пределах которой содержание хлоридных ионов возрастает от 1,3 г/л на глубине 1423—1434 м до 5,9 г/л на глубине 2448—2455 м. Увеличение концентрации ионов происходит по кривой выпуклого типа, что указывает на их образование за счет захоронения морской воды. В пределах указанной площади осадконакопление происходило без перерыва с начала миоцена до конца плиоцена в морских бассейнах с водой нормальной солености. Поэтому единственной причиной снижения концентрации хлоридных ионов как консер-

* Необходимо обратить внимание на взаимное положение модальных концентраций хлоридных ионов.

вативного компонента состава седиментационных вод морского генезиса может быть только молекулярно-диффузионный их вынос в зону активного водообмена.

Аналогичное распределение концентрации хлоридных ионов наблюдается и на других нефтегазовых площадях, за исключением участков С. Колендо, Одопту и Б. Холмск, где на глубинах менее 1500 м наблюдаются концентрации хлоридных ионов до 16—17 г/л, а также участков Музьминское и Кыдыланьи, где концентрация хлоридных ионов не превышает 5—6 г/л, но убывает с глубиной.

Площади С. Колендо и Одопту находятся недалеко от современного берега моря и характеризуются пониженной мощностью зоны активного водообмена. Не исключено, что они перешли в стадию континентального развития значительно позже, чем другие месторождения, поэтому пластовые их воды относительно слабо затронуты процессами молекулярно-диффузионного обессоливания.

Площадь Б. Холмск характеризуется приуроченностью неглубоко залегающих соленых хлоридных вод не только к морским осадкам палеогена и мела, но и к угленосным песчано-глинистым отложениям нижнедуйской свиты палеогена. Геологическая и гидрогеологическая структура участка не изучена.

СЕРА

Содержание сульфатных ионов в пластовых водах шестнадцати нефтегазовых площадей варьирует от 2 до 264 мг/л. Коэффициенты обогащения F_{SO_4} обычно близки к —100%, снижаясь в отдельных случаях до —80%. В последнем случае ионы могут быть следствием: а) неполного восстановления сульфатных ионов погребенной морской воды; б) частичного окисления сульфидной серы твердой фазы; в) загрязнения пластовых вод буровыми растворами. Наиболее вероятны первая и особенно третья причины, хотя относительная их роль в каждом отдельном случае остается не совсем ясной.

КАЛЬЦИЙ

В 302 пробах пластовых вод неогеновых отложений северной и центральной частей Сахалина содержание кальция варьирует в пределах от 1—2 до 794 мг/л, а в водах меловых и палеогеновых отложений южного Сахалина до 3000—4200 мг/л. В первом случае частоту встречаемости различных концентраций кальция характеризуют следующие числа (табл. II.18).

Из таблицы следует, что концентрация кальция в пластовых водах Сахалина значительно ниже его концентрации в морской воде и ниже, чем в пластовых водах Канто. Последнее означает, что пластовые воды Сахалина находятся в условиях, способству-

Таблица II.18

Встречаемость различных концентраций кальция

Интервал концентрации кальция, мг/л		0—50	50—100	100—150	150—200	200—250	250—300	300—350	350—450	>400
Встречаемость (число проб)	а		1	28	26	14	4	1		
	б	233	43	5	11	3	2	3	2	1

ющих дальнейшему — сравнительно с Канто — снижению концентрации в них кальция.

Геологические и термодинамические условия в этих бассейнах очень близки. В чем же причина более низких концентраций кальция в пластовых водах Сахалина?

Определенное значение в снижении концентрации кальция играет молекулярно-диффузионный вынос кальция в зону активного водообмена, быть может сопутствующего выносу хлоридных ионов. Однако этот процесс не может быть основным, так как очень малые концентрации кальция, ниже 10—30 мг/л, наблюдаются на значительных глубинах и при относительно высоком содержании ионов хлора (5—16 г/л).

Вероятно, что основной причиной является дальнейший рост концентрации гидрокарбонат-ионов в результате прогрессирующего разложения органического вещества, который очевиден из сопоставления встречаемости различных значений концентрации ионов HCO_3^- и показателя обогащения F_{HCO_3} (табл. II.19, 20).

Таблица II.19

Встречаемость различных значений концентрации ионов HCO_3^-

Интервалы концентрации гидрокарбонат-ионов, мг/л		0—1000	1000—2000	2000—3000	3000—4000	4000—5000	5000—6000	6000—7000	7000—8000	8000—9000	9000—10 000
Встречаемость (число проб)	а	32	46	—	—	—	—	—	—	—	—
	б	90	99	60	21	18	17	5	8	4	9

Из таблиц следует: 1) для пластовых вод бассейнов Сахалина характерны повышенные — сравнительно с бассейном Канто — концентрации гидрокарбонат-ионов, хотя соленость и хлорность этих вод значительно ниже, чем в бассейне Канто; 2) модальная

Таблица II.20

Встречаемость величин показателя обогащения $F_{HCO_3^-}$

Интервалы величины $F_{HCO_3^-}$		$<5\cdot10^2$	$5\cdot10^2-1\cdot10^3$	$1\cdot10^3-5\cdot10^3$	$5\cdot10^3-1\cdot10^4$	$1\cdot10^4-5\cdot10^4$	$5\cdot10^4-1\cdot10^5$	$>1\cdot10^5$
Встречаемость, %	а	3,8	61,6	34,6	—	—	—	—
	б	8,2	2,0	59,2	12,2	6,1	4,1	8,2

величина $F_{HCO_3^-}$ в пластовых водах Сахалина почти на порядок больше, чем в Канто и, кроме того, появляются значения $F_{HCO_3^-} > +5\cdot10^3\%$.

Анализ гидрохимических данных показывает, что низкие концентрации кальция коррелируются, как правило, с очень высокими концентрациями гидрокарбонат-ионов, показатель обогащения которых $F_{HCO_3^-}$ имеет величину порядка $+10^3 \div +10^5\%$. Высоким концентрациям кальция (более 2—3 г/л) соответствуют пониженные значения концентрации гидрокарбонат-ионов (до 110 мг/л) и значения $F_{HCO_3^-}$ порядка $+10 \div +100\%$. Это означает, что концентрация ионов кальция в пластовых водах северного и центрального Сахалина в основном контролируется карбонатным равновесием: обогащение пластовых вод гидрокарбонатными ионами влечет за собой снижение концентрации ионов кальция, которые выпадают в осадок в виде карбоната кальция.

В бассейнах южного Сахалина, где водовмещающие отложения представлены более древними, меловыми и палеогеновыми породами, и где, судя по пониженному содержанию гидрокарбонатных и других органогенных ионов (NH_4^+ и пр.), разложение органического вещества уже заметно замедлилось, содержание кальция увеличилось до сотен и даже тысяч мг/л. В этих случаях кальций пластовых вод имеет иное происхождение, чем в северных и центральных бассейнах, где его можно было рассматривать как ископаемый компонент состава пластовых вод. Здесь он является в основном литогенным. На это, в частности, указывает распределение его концентрации в вертикальном разрезе бассейна, характеризуемое выпуклой кривой (табл. II.16, Б. Холмская структура, скв. 3П; снижение концентрации хлоридных и других ионов на глубинах 1647—1870 м является, по-видимому, результатом некачественного опробования).

МАГНИЙ

Снижение концентрации магния в пластовых водах всех сахалинских бассейнов сравнительно с его концентрацией в морской воде выражено еще более резко, чем в японских бассейнах. На это указывают, в частности, данные табл. II.21.

Таблица II.21

Встречаемость различных концентраций магния

Интервалы концентрации магния, мг/л		0—50	50—100	100—150	150—200	200—250	250—300	300—400	400—500	500—600	600—700	>700
Встречаемость (число проб)	а	—	—	—	3	5	2	26	18	18	5	1
	б	253	31	10	3	8	1	—	—	—	—	—

Для пластовых вод японских бассейнов характерны значения коэффициента обогащения F_{Mg} порядка —60÷—70%, а Сахалина —90÷—98%.

Следовательно, в сахалинских бассейнах поглощение магния пластовых вод твердой фазой, начавшееся, вероятно, на субаквальной стадии и получившее дальнейшее развитие на первых этапах стадии континентального развития (японские бассейны), привело к снижению его концентрации в пластовых водах более чем в сто раз, а в наиболее древних породах (мел, палеоген) до аналитического нуля.

Большая длительность этого непрерывно прогрессировавшего процесса объясняется, по всей вероятности, прохождением его по внутридиффузионной кинетике.

НАТРИЙ

Натрий и калий вычислены по разности. Их концентрация и распределение в вертикальном разрезе указывают на определяющее значение в геохимической их истории в пластовых водах сахалинских бассейнов диффузионно-молекулярной миграции совместно с хлоридными ионами.

Однако локально наблюдаются вычисленные концентрации натрия до 14—15 г/л (структура Тунгор и др.) при одновременном увеличении концентрации гидрокарбонатных ионов до 21—31 г/л (см. табл. II.16).

ЙОД

В табл. II.22 сопоставлена встречаемость различных концентраций йода в пластовых водах северосахалинских и японских (Канто) бассейнов.

Средняя концентрация йода в пластовых водах Канто равна 104 мг/л, а в водах Сахалина 19 мг/л. Характерные значения показателя обогащения F_I имеют величину $(+1{,}5 \div +3) \cdot 10^5$% и $(+3 \div +9) \cdot 10^4$ соответственно.

Таблица II.22

Встречаемость различных концентраций йода

Интервалы концентрации йода, мг/л		0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—75	75—100	100—125	125—150
Встречаемость (число проб)	а	—	—	—	—	—	9	23	32	14
	б	85	114	52	31	8	11	5	—	—

Распределение йода в вертикальном разрезе бассейнов характеризуется, как правило, кривыми выпуклого вида. Все это означает, что массопередача йода из твердой фазы пород в водную их фазу менее интенсивна, чем в японских бассейнах. Основываясь на литолого-фациальных данных, можно полагать, что меньшая интенсивность внутренних источников йода в сахалинских бассейнах связана не с изначальным более низким содержанием в осадках йод-продуцирующего органического вещества, а с закономерным снижением скорости его выделения из твердой фазы в жидкую в ходе геологического времени. Последнее является следствием прогрессирующего снижения содержания йода в твердой фазе и соответствующего снижения градиента его концентрации в направлениях миграции в твердой фазе. В конечном счете процессы молекулярно-диффузионного выноса йода в зону активного водообмена начнут превалировать в общем балансе йода в водной фазе пород и концентрация его в последней начнет постепенно снижаться.

БРОМ

Аналогичная ситуация наблюдается и в отношении брома. Средняя его концентрация в пластовых водах Канто равна 123 мг/л, а Сахалина 29 мг/л. В первом случае она выше, чем в морской воде (66 мг/л), во втором — ниже. Характерные коэффициенты обогащения F_{Br} имеют величину порядка $+80 \div +170\%$ и $-30 \div -80\%$ соответственно. Встречаемость различных концентрации брома видна из табл. II.23.

Исходя из этих данных, можно предполагать, что: 1) дополнительным источником брома на первых этапах континентального развития седиментационных вод морского генезиса является легко разрушаемое органическое вещество, запасы которого относительно быстро расходуются; 2) соли брома диффузионно мигрируют в водной фазе бассейнов быстрее хлоридных солей, вследствие чего бром выносится в зону активного водообмена более интенсивно, чем хлоридные ионы. На это указывает, в частности, величина отношения Cl/Br, значительно превышающая величину этого отношения в морской воде.

Таблица II.23

Встречаемость различных концентраций брома

Интервалы концентрации брома, мг/л		0—20	20—40	40—60	60—80	80—100	100—120	120—140	140—160	>160
Встречаемость (число проб)	а	—	—	—	2	10	19	32	14	1
	б	120	84	27	16	10	3	1	—	—

АММОНИЙ

Аммоний в пластовых водах является, так же как йод, литогенным компонентом. Концентрация его в пластовых водах Канто варьирует в пределах от 124 до 334 мг/л, а Сахалина от аналитического нуля до 225 мг/л. Распределение частот различных концентраций аммония охарактеризовано в табл. II.24.

Таблица II.24

Встречаемость различных концентраций аммония

Интервалы концентрации аммония, мг/л		0—10	10—20	20—30	30—40	40—60	60—80	80—100	100—150	150—200	200—250	250—300	300—350
Встречаемость (число проб)	а	—	—	—	—	—	—	—	6	9	24	30	9
	б	146	82	28	8	16	3	6	—	—	—	1	—

Из таблицы видно, насколько велико снижение концентрации аммония в воде сахалинских бассейнов по сравнению с японскими. Распределение частот концентрации аммония аналогично распределению частот концентрации йода и брома. Такая аналогия указывает на сходную историю этих элементов в пластовых водах рассматриваемых бассейнов, основные черты которой охарактеризованы выше.

БОР

Концентрация бора по результатам его анализа в 370 пробах воды с хлорностью от нескольких десятков мг/л до 20,5 г/л варьирует от следов до 374 мг/л. Встречаемость различных концентраций бора характеризует табл. II.25.

Таблица II.25

Встречаемость различных концентраций бора

Интервалы концентрации бора, мг/л	0—4,3	4,3—12,9	12,9—21,5	21,5—30,1	30,1—38,7	38,7—47,3	47,3—64,5	64,5—81,7	81,7—98,9	98,9—146,2	>200
Число проб	82	93	77	39	17	17	11	12	13	7	3

В 82 пробах концентрация бора ниже его концентрации в морской воде (последняя равна 4,3 мг/л), причем 60 проб воды из 82 имеют хлорность менее 2 г/л. Показатель обогащения F_B в большинстве этих проб положительный и имеет величину порядка $10^2\%$.

В остальных 288 пробах воды показатель обогащения F_B также имеет величину порядка $+n\cdot10^2\%$, за исключением проб, в которых концентрация бора резко повышена (все они отобраны в скважинах, находящихся в южной части Сахалина), а показатель обогащения F_B возрастает до $+1{,}25\cdot10^3 \div +1{,}64\cdot10^4\%$.

По характерной величине F_B ($\sim n\cdot10^2\%$) пластовые воды японских и сахалинских бассейнов существенно не отличаются. Максимальные его концентрации не коррелируются с повышенными концентрациями органогенных компонентов горных пород (йод, бром, аммоний). Все это означает, что бор в пластовых водах японских и сахалинских бассейнов представляет собой литогенный компонент, генетически, вероятно, не связанный с органическим веществом горных пород.

Осадочные породы как японских, так и сахалинских бассейнов обогащены вулканогенными продуктами. Последние являются, по-видимому, источником бора в пластовых водах этих бассейнов. На это указывают, в частности, повышенные содержания бора в миоценовых морских осадках Японии, обогащенных вулканическим стеклом [207].

Лимитирующей стадией перехода бора из твердой фазы в жидкую является, по всей вероятности, внутридиффузионная, так как при прочих равных условиях наиболее высокие концентрации бора в пластовых водах наблюдаются в самых древних водовмещающих породах (меловые и палеогеновые отложения южного Сахалина) и коррелируются с повышенными температурами.

Выводы

Соленые пластовые воды кайнозойских осадочных формаций сахалинских бассейнов представляют собой, так же как пластовые воды японских бассейнов, результат геохимической эволю-

ции седиментационных вод морского генезиса. Первоначальная хлорность этих вод соответствовала или была близка к нормальной хлорности морской воды, наблюдаемая же их хлорность значительно ниже последней.

Пониженная концентрация в этих водах хлоридных ионов* сравнительно с пластовыми водами японских бассейнов является, по-видимому, следствием более раннего перехода сахалинских бассейнов в континентальную стадию развития.

Это обстоятельство определило существенное обессоливание водной фазы кайнозойских осадочных формаций, наблюдаемое во всей толще вскрытых бурением отложений (до 3000 м).

В пластовых водах кайнозойских формаций сахалинских бассейнов содержание всех неконсервативных компонентов их состава, кроме бора, понижено сравнительно с их содержанием в пластовых водах японских бассейнов. Процессы, формирующие содержание этих компонентов в пластовых водах сахалинских и японских островов, аналогичны, поэтому в качестве вероятных причин этого снижения можно назвать: 1) прогрессирующее поглощение твердой фазой (магний) и прогрессирующее образование аутигенной минеральной фазы (кальций); 2) снижение интенсивности внутренних источников органогенных компонентов (йод, бром, аммоний) и относительно повышенное в связи с этим значение процессов молекулярно-диффузионного их выноса в зону активного водообмена.

В отличие от японских бассейнов, наблюдается локальное обогащение пластовых вод литогенными натрием и кальцием.

Заключение

Во второй части работы рассмотрена (на основе теории гидрогеохимических полей) геохимическая история ряда компонентов состава седиментационных вод морского генезиса на двух стадиях развития последних.

На первой стадии происходит захоронение воды морей и океанов в донных их осадках и формирование гетерогенной в физико-химическом отношении системы твердая фаза — жидкая фаза донных осадков, которая по верхней своей поверхности граничит с морской или океанической водой.

При переходе названной системы во вторую, континентальную стадию развития краевые ее условия претерпевают существенное изменение: по верхней своей поверхности система граничит с пресными водами зоны активного водообмена, система находится в более интенсивном (сравнительно с первой стадией) геотемпературном поле.

Консервативными компонентами состава седиментационных вод на первой стадии являются ионы хлора, натрия и брома

* Имеются исключения, причины появления которых обсуждены выше.

(в последнем случае имеются локальные исключения), а на второй — ионы хлора и в первом приближении ионы натрия.

На первой стадии источники и стоки консервативных компонентов отсутствуют, вследствие чего в вертикальном разрезе донных осадков концентрация этих компонентов подвержена только случайному варьированию.

На второй стадии источники консервативных компонентов отсутствуют, а стоком являются воды зоны активного водообмена. Распределение концентрации этих компонентов в вертикальном разрезе системы характеризуется кривыми выпуклого типа, т. е. соответствует теоретически ожидаемому. Концентрация этих компонентов изменяется только в сторону снижения, причем степень снижения и глубина, до которой прослеживается это снижение, зависят от длительности континентальной стадии развития системы. На это указывают теоретический анализ, с одной стороны, и сравнение эмпирических данных по седиментационным бассейнам Японии и Сахалина, — с другой.

Геохимическая история неконсервативных компонентов состава седиментационных вод морского генезиса на обоих стадиях зависит, помимо молекулярно-диффузионного массопереноса в водной фазе в сторону внешних стоков или со стороны внешних источников, от процессов массопередачи между твердой (минеральное вещество + органическое вещество) и жидкой фазами. При этом твердая фаза играет роль внутренних источников для одних компонентов и внутренних стоков для других. Скорость молекулярно-диффузионной массопередачи между фазами во многих случаях контролируется процессами массопроводности твердой фазы, т. е. процессами перемещения вещества внутри кристаллической решетки твердой фазы и в ее микропорах.

Распределение концентрации неконсервативных компонентов в вертикальном разрезе системы определяется взаимным расположением внешних и внутренних источников и стоков, с одной стороны, и интенсивностью внутренних источников и стоков, с другой стороны.

На первой стадии свободная морская вода является: а) внешним источником для магния, калия и сульфатной серы; б) внешним стоком для бора, кальция, стронция, лития, йода, сульфидной серы.

На этой же стадии твердая фаза служит: а) внутренним стоком для магния, калия и сульфидной серы; б) внутренним источником для кальция, лития, стронция, бора, йода.

На второй стадии внешним стоком для всех компонентов служит зона активного водообмена. Твердая фаза на этой стадии является: а) внутренним стоком для магния, сульфидной серы, кальция; б) внутренним источником для калия, йода, брома, аммония, бора, литогенного кальция, гидрокарбонат-ионов, натрия (локально).

Из этого перечня очевидно, что концентрация всех неконсервативных компонентов состава седиментационных вод морского генезиса непрерывно изменяется в ходе геологического времени, начиная с момента их захоронения. Направление этого изменения различно для разных компонентов. Одни компоненты непрерывно поглощаются твердой фазой (например, магний), другие выделяются из твердой фазы (йод, бор, бром, аммоний и др.). Есть компоненты, которые в зависимости от термодинамической обстановки то поглощаются, то выделяются твердой фазой (кальций, калий).

Выделение литогенных элементов из твердой фазы пород в жидкую их фазу в ходе геологического времени постепенно

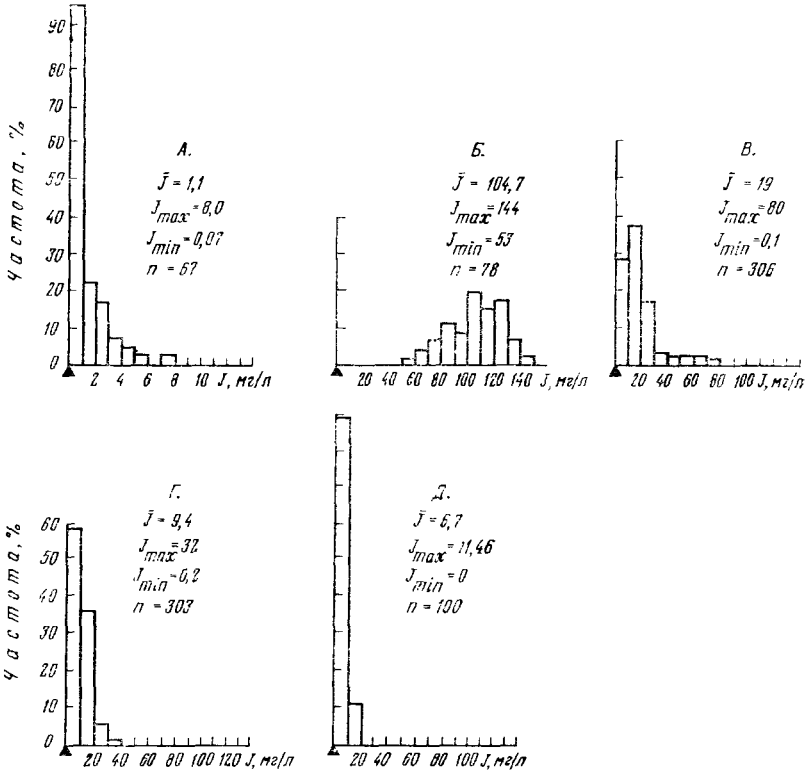


Рис. 11.34. Гистограммы распределения йода, характеризующие изменение его содержания в пластовых водах в зависимости от длительности континентальной стадии нахождения йодопродуцирующих осадочных формаций.

А — поровые воды донных осадков океанов и морей (по данным О. В. Шишкиной [148]); *Б* — пластовые воды неогенового бассейна Канто, Япония (по данным Jsoniura [208]); *В* — пластовые воды кайнозойских бассейнов Сахалина; *Г* — пластовые воды преимущественно меловых отложений Западно-Сибирского бассейна; (по данным В. Б. Торгвановой и др.); *Д* — пластовые воды юрских отложений Мангышлака (по данным Корценштейна [71]). I, I_{max}, I_{min} — среднеарифметическая, максимальная и минимальная концентрации йода (мг/л); *n* — число анализов

снижается. Одна из основных причин этого явления — прогрессирующее снижение содержания таких элементов в твердой фазе. Вследствие этого концентрация литогенных элементов в пластовых водах несоленосных бассейнов тем ниже, чем древнее бассейны (рис. II. 34).

Нормальное направление развития седиментационных вод морского генезиса на второй стадии заключается: а) в прогрессирующем снижении концентрации консервативных и, в конечном счете, неконсервативных компонентов состава этих вод; б) в эволюции химического состава вод (по главным его компонентам) в направлении (схема):

$$(Cl - SO_4 - Na - Mg)_{35} \rightarrow (Cl - Na)_{<12} \rightarrow (Cl - HCO_3 - Na)_{>5} \rightarrow (HCO_3 - Cl - Na)_{>5} \rightarrow (HCO_3 - Na)_{<1},$$

где числовой индекс — соленость воды, г/л.

Степень химического взаимодействия твердой и жидкой фаз на первой стадии минимальна в тех случаях, когда твердая фаза слагается биогенными карбонатами. Это объясняется тем, что последние формировались в морской воде и поэтому были ближе к состоянию термодинамического равновесия с морской водой, чем терригенные алюмосиликатные и карбонатные компоненты осадков.

Система твердая фаза — жидкая фаза донных морских осадков в целом термодинамически неравновесна как в стадии субаквального, так и континентального развития. По этой причине наблюдаемые в реальных пластовых водах морского генезиса концентрации всех компонентов их состава являются результатом геологически длительных процессов молекулярно-диффузионного массопереноса в системе внешняя среда $\rightleftarrows$ водная фаза $\rightleftarrows$ твердая фаза осадочных формаций морского генезиса.

Часть III

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СОЛЕНОСНЫХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

Введение

Во второй части книги на основе теории гидрогеохимических полей рассмотрены основные особенности геохимической эволюции седиментационных вод, образовавшихся в результате захоронения океанической (морской) воды нормальной солености.

Однако эта вода является также первоисточником основной массы галогенных формаций, слагаемых хлоридными и сульфатными породами, которые залегают в осадочных чехлах или в переходных этажах фундаментов седиментационных бассейнов. Возраст галогенных формаций варьирует от протерозойского до современного. Площадь их распространения изменяется в исключительно широких пределах, превышая в отдельных случаях сотни тысяч и даже 1 млн. км^2 (цехштейновая формация Европы). Наблюдаемая суммарная мощность галогенных формаций достигает в некоторых бассейнах 1000—2000 м (бассейны Мичиганский, Парадокс, Мексиканский, Ангаро-Ленский, Прикаспийский и др.).

Вещество галогенных формаций (и особенно хлоридные соли) отличается высокой растворимостью в воде. Геологически длительное взаимодействие этого вещества с водной фазой седиментационных бассейнов не может поэтому не иметь исключительных по своему значению геохимических последствий. Оно проявляется, в частности, в том, что в соленосных бассейнах докайнозойского возраста основной компонент солености рассолов и соленых вод — хлористый натрий — всегда находится в парагенетической связи с галогенными формациями. В кайнозойских же бассейнах он либо парагенетически связан с галогенными формациями, либо является реликтом седиментационных рассолов и соленых вод [123].

В вертикальном разрезе соленосных бассейнов подземные воды различаются по условиям залегания на: а) надсолевые; б) внутрисолевые; в) подсолевые.

Эти воды резко различаются по краевым условиям процессов массопереноса. Для надсолевых вод характерно: 1) наличие внешнего постоянного источника основного компонента состава этих вод — хлористого натрия — в виде соляных залежей; 2) наличие внешнего постоянного стока всех компонентов состава этих вод в виде зоны активного водообмена; 3) отсутствие внут-

ренних источников и стоков консервативного компонента состава этих вод — хлоридных ионов.

Внутрисолевые воды залегают в пределах соляных массивов и нередко полностью обособлены от других водоносных комплексов и горизонтов данного бассейна. Это обособление является следствием исключительно низкой гидравлической и диффузионной проницаемости диагенетически и эпигенетически уплотненной каменной соли. Прямым показателем обособления внутрисолевых вод является, в частности, их самоизлив в момент вскрытия. Последний наблюдался при вскрытии внутрисолевых рассолов Ангаро-Ленского, Волго-Камского, Каракумского, Прикаспийского и других бассейнов. Однако обособление может быть нарушено в результате тектонических движений или в процессе пластических региональных деформаций соляных массивов. В тех случаях, когда обособление внутрисолевых вод сохранилось, для последних характерно полное отсутствие внешних источников и стоков.

Для вод подсолевых характерно: 1) наличие внешнего источника хлористого натрия; 2) отсутствие внутренних его источников и стоков; 3) отсутствие внешних стоков в направлении максимальных градиентов концентрации диффундирующих веществ и вероятное их наличие в местах выхода подсолевых формаций на дневную поверхность.

Выясним геохимические последствия различия краевых условий.

ВНУТРИСОЛЕВЫЕ ВОДЫ

Галогенные формации формируются в результате испарительного концентрирования воды моря или внутренних конечных бассейнов стока. Тектонические и палеогеографические условия региональных процессов галогенеза выяснены не в полной мере и являются поэтому предметом научных дискуссий. Физико-химические аспекты этих процессов изучены значительно подробнее на основе эмпирических геологических данных и экспериментальных исследований. Последние были начаты в 1849 г. итальянским химиком Д. Узилио, который исследовал химические изменения воды Средиземного моря при испарительном ее концентрировании. Он установил порядок выделения солей вплоть до эвтонической стадии. Исследования его отличались большой точностью и сохранили свое значение до настоящего времени. В 1893 г. начались многолетние исследования Я. Г. Вант-Гоффа, а в 1896 г. исследования Н. С. Курнакова и многих их учеников, сотрудников и последователей. Эти исследования позволили выяснить (на основе теории физико-химического равновесия) последовательность выделения и минералогические формы сульфатных и хлоридных солей натрия, калия, кальция и магния на всех стадиях испарительного сгущения морской воды. В послед-

ние два десятилетия изучалось поведение брома, бора, стронция, лития и других малых и рассеянных компонентов состава морской воды при ее сгущении *. Одной из последних работ в этом направлении явились исследования Т. В. Галаховской [29] и И. К. Жеребцовой и Н. Н. Волковой [48]. В ходе всех этих исследований было установлено, что литий, бор, йод и бром частично соосаждаются с хлоридными солями натрия, калия и магния, но в основном накапливаются в сгущающейся водной фазе.

Сопоставление результатов физико-химических исследований с натурными исследованиями геологов показали, что основные закономерности распространения и соотношения в пространстве минералогических и геохимических фаций галогенных формаций в общих чертах соответствуют теоретически предсказываемому на основе физико-химического анализа процессов испарительного концентрирования морской воды.

На это указывают данные табл. III.1, в которой сопоставлены относительные мощности различных солей, осаждающихся из

Таблица III.1

Сравнительные разрезы морских эвапоритов

(по данным *Borchert, Muir* [168])

Компоненты	Мощность (в м) в расчете на 100 м разреза эвапоритов			
	Испарение морской воды	Цехштейн	Другие морские эвапориты (включая калийные соли)	Гипсово-галитовые месторождения
$MgCl_2$	9,4	0,5	0,1	0
KCl	2,6	1,5	1,4	0
$MgSO_4$	5,7	1,0	0,2	0
$NaCl$	78	78	66	23,5
$CaSO_4$	3,6	16	26	58
$CaCO_3$ или $CaMg(CO_3)_2$	0,4	3	6,3	18,5

морской воды при испарительном изотермическом ее сгущении в закрытой системе (графа первая) и образовавшихся в природных бассейнах галогенеза (графы вторая — четвертая). Во второй графе приведены данные по всему разрезу цехштейна Западной Европы (четыре ритма) от самого нижнего горизонта ангидритов до верхнего горизонта галита. В третьей и четвертой колонках обобщены данные по другим районам распространения морских эвапоритов.

* Обзор основных работ по физической химии галогенеза, выполненных до 1960 г., сделал Ф. Х. Стюарт [261].

Общая последовательность выпадения солей сводится к ряду: карбонаты кальция→сульфаты кальция→хлориды натрия→сульфаты магния→хлориды калия→хлориды магния.

Она соответствует растворимости в воде соответствующих солей. В природных условиях осаждение данной соли из испаряющейся морской воды зависит от температуры, состава и концентрации других солей, от наличия и скорости образования зародышей соответствующей кристаллической фазы. Поэтому не существует точно фиксированных значений концентраций солей, при которых начинается и происходит их осаждение.

Этот вывод подтверждается результатами изучения галогенеза в ряде современных бассейнов, в которых происходит испарительное концентрирование морской воды. Приведем примеры.

В морской лагуне Бокана-де-Вирила (Перу) воды Тихого океана распространяются по эстуарию шириной около 2 км в глубь суши на расстояние до 20 км, подвергаясь при этом сгущению вследствие испарения. Степень сгущения увеличивается по мере удаления от берега океана. На дне лагуны залегают, контактируя с водой, имеющей соленость 88—103 г/кг, мергели, переслаивающиеся с ангидритами. Далее в глубь лагуны на дне, непосредственно ниже рассола с соленостью 191—354 г/кг, залегают гипсы, а в самом конце лагуны — галит, контактирующий с рассолом, имеющим соленость 355 г/кг [238]. Температура воды на поверхности лагуны 25—27° С, обстановка аридная.

В озере Мак Доннел (Южная Австралия) в результате испарения морской воды формируются гипсовые осадки [201]. В этих осадках содержатся рассолы с соленостью от 139 до 341 г/кг и содержанием хлора от 78 до 188 г/кг. Озеро в настоящее время находится в ~22 км от берега океана и отгорожено от последнего песчаными дюнами. Поверхность его покрыта соляной коркой, мощность которой достигает 0,5—1,0 м. Рассол из слоя гипса, подстилающего соляную корку, имеет соленость 319 г/кг и хлорность 184,5 г/кг.

В себкхе Абу Дхаби, расположенной на крайнем юге Персидского залива, выделение гипса в осадок начинается при хлорности рассолов 65 г/кг, а хлористого натрия при хлорности ~160 г/кг [171]. Удельный вес рассолов равен 1,085 и 1,20 соответственно. Обстановка аридная, температура воздуха в течение года изменяется от 16 до 44° С.

В этих трех случаях первоисточником эвапоритов является морская вода с нормальной соленостью, однако садка гипса и галита в первом случае происходит при значительно более высокой солености и хлорности, чем в двух других.

В табл. III. 2 приведены экспериментальные данные по испарительному концентрированию воды Черного [48] и Баренцова [29] морей *. В обоих случаях испарение производилось в изотер-

* Пересчитаны нами с г/кг на мг/л и округлены.

мической обстановке и сопровождалось отделением твердой фазы по мере ее образования. Остающаяся жидкая фаза подвергалась дальнейшему испарению без добавления [48] или после добавления [29] новых порций исходной морской воды.

Числа (см. табл. III. 2) дают представление о последовательности выпадения солей и изменении при этом концентрации раз-

Таблица III.2

Изменение концентрации элементов в морской воде в ходе изотермического испарительного ее концентрирования*

Компоненты	$CaCO_3$		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$		NaCl	
	А	Б	А	Б	А	Б
ρ***	—	1,0965	1,131	1,156	1,227	1,217
HCO_3	—	140	340	270	760	360
SO_4	—	10 800	13 300	14 900	27 800	25 600
Cl	—	82 000	126 000	133 000	183 500	190 000
Br	—	310	460	460	1 000	800
I	—	—	1	—	2	—
Ca	—	1 500	1 200	960	300	240
Mg	—	5 300	8 800	9 100	19 700	15 700
Na	—	46 000	69 000	75 500	95 000	103 000
K	—	1 600	2 600	3 000	5 600	5 000
B	—	22	29	35	80	59
Sr	—	30	41	40	25	47
Li	—	0,6	1,4	1,1	2,7	2
Rb	—	—	0,7	—	1,6	—

Компоненты	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$		KCl		$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$		$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	
	А	Б	А	Б**	А	Б	А	Б
ρ***	1,286	1,298	1,290	1,302	1,318	1,318	—	1,367
HCO_3	2 600	2 500	4 500	2 900	6 600	3 200	—	4 800
SO_4	82 000	83 000	56 000	72 000	54 000	52 700	—	41 000
Cl	190 000	209 000	224 000	237 000	254 000	270 000	—	336 000
Br	3 000	3 900	4 800	3 800	6 100	5 100	—	8 500
I	4,7	—	5,3	—	—	—	—	—
Ca	Сл.	130	Сл.	130	0	0	—	0
Mg	56 000	71 700	73 000	83 200	93 000	99 000	—	128 000
Na	48 000	26 000	22 000	16 300	9 000	9 200	—	3 500
K	18 000	25 400	26 000	28 900	18 800	24 800	—	80
B	220	290	340	300	540	450	—	1 000
Sr	8	0	0	0	0	0	—	0
Li	8,5	9	—	14,3	19,4	14,5	—	31
Rb	5,5	—	9,4	—	7,0	—	—	—

* Концентрации в начале садки указанной соли (мг/л): А — данные И. К. Жеребцовой и Н. Н. Волковой [48], Б — данные Т. В. Галаховской [29].
** Данные получены при испарении искусственной морской воды.
*** Плотность морской воды в начале садки указанной соли, г/см³.

личных элементов. Последовательность выпадения солей в лабораторных системах в общем соответствует природной последовательности, указанной выше. Характерно довольно значительное расхождение числовых данных И. К. Жеребцовой и Т. В. Галаховской для некоторых компонентов ионно-солевого состава испаряющейся морской воды. Еще большее расхождение отмечается между данными, приведенными в табл. III. 2, и данными А. Г. Коллинса [177].

Это расхождение свидетельствует о сложности изучаемого процесса, о его зависимости от многих факторов даже в контролируемых лабораторных условиях. Понятно, что в природной обстановке процесс существенно осложняется под влиянием суточного, сезонного, годового и многолетнего варьирования всех термодинамических параметров, а также под влиянием физико-геологических и биохимических факторов.

Т. Ф. Бойко [12], изучая распределение ряда микроэлементов в водах современных конечных бассейнов стока, пришел к выводу, что в бассейнах, питающихся морской водой, могут наблюдаться в качестве предельных концентраций (мг/кг): лития до 50—70, бора до 600—700, брома до 5000—6000, калия до 16 500—18 000, рубидия до 10—15, фтора до 12—15, стронция до 45—50, йода до 1—2.

Сравнивая эти числа с данными табл. III. 2, находим, что существенное их расхождение наблюдается для лития и рубидия. Возможной причиной может быть то, что Т. Ф. Бойко учел данные по таким водоемам, как Кара-Богаз-Гол и Мертвое море. В первом из них содержание лития достигает 15—56 мг/кг, а рубидия 1—1,6 мг/кг, при солености рапы 285—370 г/кг [12]. В Мертвом море содержание лития равно 14,5 мг/кг, рубидия 60 мг/кг при солености рапы 315 г/кг [87]. Однако оба эти бассейна нельзя отнести к бассейнам, питающимся нормальной морской водой, так как в геохимической истории воды Каспийского моря, питающего Кара-Богаз-Гол, и Мертвого моря немалое значение имеют химический состав вод поверхностного стока и горных пород, распространенных в акватории этих морей. Так, Н. П. Морозов [87] установил, что повышенная литиеносность воды Каспийского моря, а она равна 0,30 мг/кг при солености 12,86‰, причинно связана с соленосными толщами Прикаспийского района. Состав воды Мертвого моря формируется под определяющим воздействием эвапоритов, залегающих в его дне. Под влиянием галогенных формаций отношение $\frac{Li \cdot 10^6}{Cl}$ для воды Каспийского моря возрастает до 55,8, а для воды Мертвого моря до 71,6. В обоих случаях оно в 6—8 раз превышает величину этого отношения для вод Мирового океана (9,29).

Таким образом, данные Т. Ф. Бойко по литию и рубидию следует, вероятно, считать несколько завышенными. Учитывая это, примем числа табл. III. 2 в качестве первого приближения к ис-

тинному составу рассолов эвапоритовых бассейнов, питающихся морской водой.

Представление о геохимическом облике внутрисолевых рассолов седиментационных бассейнов разного возраста дает табл. III. 3. Эмпирически установлены следующие максимальные концентрации химических элементов в этих рассолах (табл. III. 4).

Сопоставление данных таблиц III. 2 и III. 4 выявляет три случая соотношения максимальных эмпирических и максимальных экспериментальных концентраций элементов в природных внутрисолевых рассолах и в сгущаемой морской воде.

I. $c_{эксперимент} \approx c_{эмпирич}$: Cl, Mg, F, Na;
II. $c_{эксперимент} > c_{эмпирич}$: SO_4, HCO_3;
III. $c_{эксперимент} < c_{эмпирич}$: Li, Rb, Ca, Sr, B, I, Br, K.

При этом сравнении не учитывались данные табл. III. 2, соответствующие стадии садки хлоридов магния, так как последние в природных условиях встречаются исключительно редко (см. табл. III. 1). Захоронение рапы солеродных водоемов возможно на всех стадиях галогенеза. Однако в реальных седиментационных бассейнах очень широко развиты гипсы (ангидриты), каменная соль, значительно реже калийные соли и совсем редко магниевые соли. Следовательно, ископаемые хлоридные соли будут содержать, как правило, захороненные рассолы, соленость и состав которых должны соответствовать стадии садки хлоридов натрия и реже стадии садки хлоридов калия.

В третьей группе находятся в основном элементы, не образующие на указанных стадиях галогенеза нерастворимых солей, и поэтому накапливающиеся в остаточной жидкой фазе. Это литий, рубидий, бор, йод, бром, в меньшей степени калий. Сюда же относятся кальций и стронций, которые практически полностью осаждаются на первых стадиях галогенеза. Поступая в солеродные бассейны с новыми порциями морской воды, они сразу же осаждаются в виде карбонатных и сульфатных солей и составляют поэтому непременный компонент состава ископаемой каменной соли.

Для примера приведем данные о составе каменной соли кунгурского яруса нижней перми, вскрытой в Прикаспийской впадине на глубине 1337—4510 м Биикжальской сверхглубокой скважиной (табл. III. 5). Литолого-петрографическое изучение образцов соли, выполненное В. В. Лобановой [10], показало, что соль лишена элементов слоистости и что в ее составе резко преобладает галит (86—97,7 вес. %). В виде примеси присутствует ангидрит (1,9—7,0 вес. %) и единичные зерна доломита, беспорядочно рассеянные среди галита. Признаков калиеносности, бороносности, а также терригенный материал не обнаружены.

По данным Т. В. Галаховской [29], при изотермическом испарении воды Баренцевого моря на стадии садки галита образует-

ся осадок, состав которого характеризуют следующие данные водной вытяжки (вес. %):

SO_4	3,82	Mg	0,08
	1,19		0,60
Cl	55,81	K	0,03
	58,55		0,16
Br	0,0204	Na	36,25
	0,0451		37,15
Ca	1,46	Σ ионов	97,47
	0,13		97,78
		Сухой остаток	97,79
			97,56

Первая строчка характеризует состав осадка при плотности жидкой фазы 1,217 г/см^3, а вторая — при плотности 1,257 г/см^3.

Сопоставление этих данных с данными табл. III. 5 указывает на их идентичность, за исключением брома, содержание которого различается в несколько раз. Таким образом, эксперименты Галаховской достаточно достоверно моделируют процессы накопления мощных соленосных формаций в указанном районе Прикаспийской впадины и, в частности, геохимическую историю кальция и стронция в этих процессах.

Высокие концентрации последних в рассолах, очевидно, нельзя объяснить испарительным концентрированием морской воды при любой степени ее сгущения. Точно так же нельзя этим процессом объяснить очень высокие значения отношения ($c_р/c_э$) для йода, рубидия, бора, а также очень высокие концентрации в рассолах аммония, алюминия, марганца и других тяжелых металлов и кремнекислоты (см. табл. III. 5).

Для выяснения причин появления столь высоких концентраций этих элементов рассмотрим вероятную математическую модель процессов массопереноса, происходящих во внутрисолевых рассолах. Исходным уравнением является и в этом случае уравнение (I.3). Конвективные процессы внутрисолевым рассолам не свойственны из-за их обособления от всех внешних факторов, источников и стоков, следовательно, член $\operatorname{div}(c_i\vec{v})=0$. Мощность внутрисолевых скоплений рассолов в общем случае мала, поэтому эффект термо- и бародиффузии пренебрежимо мал [123].

Если i-ое вещество внутрисолевых рассолов выделяется или потлощается твердой фазой, то выравнивание его концентрации в рассолах по механизму концентрационной диффузии будет происходить относительно быстро из-за малой мощности рассолоносных горизонтов. Поэтому в первом приближении можно считать, что в каждый данный момент геологического времени распределение концентрации i-го вещества в рассолах близко к равновесному. Все сказанное означает, что в уравнении (I. 3) можно пренебречь членами, описывающими перенос вещества по механизму концентрационной, термической и барической диффузии.

Таблица III.3

Представительные химические анализы внутрисолевых рассолов

Площадь, скважина	Глубина опробования (искрытия), м	Индекс водовмещающих пород	Объемная масса, г/см³	pH	Содержание, мг/л																Сумма солей, г/л
					NH_4	K	Na	Mg	Ca	Fe	Cl	Br	I	SO_4	HCO_3	Sr	H_2S	B	Li	Rb	
А. Внутрисолевые рассолы галитовых формаций																					
Ангаро-Ленский бассейн[1]																					
Шелонинская скв. 2	476—499	Cm_1an	1,333	6,0	—	19 020	10 020	38 520	92 940	107	306 020	6 400	8	—	61	2550	Сл.				473,090
Тыптинская скв. 1	935—948	Cm_1us	1,19	7,6	1000	290	119 370	190	1 360	0	184 220	114	0	4100	38	21,2	95,2				310 680
Балыхтинская скв. 5	1122—1130	Cm_1us	1,41	4,6	450	21 230	11 200	16 100	166 500	—	273 200	8 080	3	1048	1554	5980	1970				599,000
Тыретская скв. 6	1675—1730	Cm_1us	1,38	4,5	1238	15 770	4 710	15 080	154 600	—	333 340	8 810	—	—	1280	4070	1730				534,680
Атовская скв. 2	1934—1983	Cm_1us	1,28	6,8	100	17 170	54 150	6 120	69 560	—	235 870	3 875	6	157	219	—	—				387,200
Припятский бассейн[2]																					
Копаткевичская 21-Р	2476—2567	D_3			491,4	3 316,8	76 575,7	4 431,3	35 092,6	Не обн.	196 672	1 797,4	62,7	382,9	308,5	—	—				319,21
Речицкая 1-Р	2923—3070	D_3			548,4	7 464,8	124 957,0	618,4	4 666,9	—	209 306	2 418,1	54,4	401,1	781	—	—				351,216
Осташковичская 2-Р	2775—2793	D_3			849,6	6 893,25	69 902,06	8 226,24	58 245,2	—	239 556	2 714,1	75,5	213,52	672,83	—	—				387,735
Северо-Каспийский бассейн[3]																					
Ташлы 2	691—950	P_3	1,26	4,9		11 240	12 000	73 054	5 990		246 140	4 130	9	375	1125	156	Не обн.			71	354,0
Ташлы 5	725—1016	P_3	1,26	4,5—4,9		13 000	14 000	71 240	10 440		252 500	4 180	11	237	1232	227	То же			58	370,0
Ташлы 1	740—1000	P_3	1,26	4,5—5,3		13 750	24 410	66 380	9 330		257 310	3 756	10	189	1860	190	„			73	377,0
Суэцкий бассейн[4]																					
Белаим 112—9	1564—1593	N_1		5,9		2083,6	59 600,4	33 800	10 300		290 085	2 671	12,7	386,8	36,6						317,986
То же, 113—4	1601—1633	N_1				Нет дан.	87 400	25 870	12 120		200 780			3300	1060						331,0
Б. Внутрисолевые рассолы калийных формаций																					
Припятский бассейн[5]																					
Старобинская		D_3	1,236			30 529	69 710	6 922	35 968		218 525	2 101		865							364,620
То же		D_3	1,255			47 816	61 370	7 907	38 780		229 164	2 134		502							387,670
„		D_3	1,247			33 794	56 863	8 729	48 633		229 448	1 995		37							379,500
„		D_3	1,250			17 375	14 375	21 500	2 625		263 375	2 625		1500							413,375

Площадь, скважина	Глубина опробования (вскрытия), м	Индекс водовмещающих пород	Объемная масса, г/см³	pH	Содержание, мг/л																	Сумма солей, г/л
					NH_4	K	Na	Mg	Ca	Fe	Cl	Br	I	SO_4	HCO_3	Sr	H_2S	B	Li	Rb		
Бассейн Парадокс, США[6] (концентрации в г/кг)																						
Дели-Тейлор, № 2[10]	—	C_{3+2}			849	18 800	5 990	39 200	52 700	750	241 000	3 080	42	4	1010			660	66		366,000
Пуре-Ойл, 1	1653—1665	C_{3+2}				25 500	22 000	31 350	55 740		249 300	1 612		23		1300		1260	134		
Южная Газовая, 1	1800	C_{3+2}	1,37	6,0		23 400	9 800	45 500	65 800		285 000	6 100		80	1400				500	700	439,000
Кинг-Ойл, № 2	1880—1895	C_{3+2}			1330	41 957	25 966	47 789	40 742		259 106	1 150		754				0,8	173		421,889
Предуральский краевой прогиб[7]																						
Верхнекамское		P_1	1,276			29 093	18 758	41 980	41 087		248 565	16 843		191							396,517
То же		P_1	1,294			24 457	15 269	53 830	37 785		269 540	17 469		194							418,544
„		P_1	1,294			29 115	19 281	46 972	31 962		250 648	14 234		194							391,629
„		P_1	1,288			26 662	5 152	67 878	25 760		275 503	10 175		193							411,323
Северо-Каспийский бассейн[8]																						
Светлоярская, 7	961—1241	P_1	1,32			14 359,56	109 144,69	—			330 015,93	12 320	Сл.	4 848,15	2288,2						446,296
Южно-Кочалинская, 3	904—910	P_1	1,29			12 362,78	98 313,6	1 221,84			305 368,64	2 366	0	1 538,51	597,99						407,040
Александровская, 6	4395	P_1	1,25			39 625,53	60 500,8	3 006			241 110	2 576	7,6	1 984,7	451,54						346,678
Пигаревская, 20	580—1515	P_1	1,29			27 578,87	70 609,0	13 773,21			271 771,61	650	27	230,56	1445,56						385,408
Бухаро-Каршинский бассейн[9]																						
Завардинская скв. 1	2226	J_3	1,4	5,4		63 333	34 933	28 700	46 500	15	276 600	1 589	44,8	98	415		Нет				462,3
Нишанская скв. 1	2783	J_3				26 610	51 850	18 180	18 640		216 200	1 338,4	11,86	329	732		„				362,2
Сакор, 1	2362,0	J_3	1,4723			525,2	42 301,7	74 419,2	55 210,2	0,5	239 000,0	1 430,6	21,15	116,9	1037,0						411,900
Предкарпатский краевой прогиб[7]																						
Стебникское		N_1	1,287			16 602	16 345	82 239	—	—	254 440	128,7		37 323							407,078
„		N_1	1,282			13 974	14 102	81 663	—	—	250 887	13		31 537							392,177
„		N_1	1,242			13 662	45 581	49 928	1 366	—	229 646	248		1 987							342,419
„		N_1	1,243			13 673	58 670	44 375	8 701	—	229 582	373		497							355,871

[1] Данные Пиннекера [98]. [2] Данные Кудельского и Козлова [77]. [3] Данные Стрепетова [126]. [4] Данные Фатхи Эль-Кики [152]. [5] Данные Богомолова и др. [11]. [6] Данные Мейхью и Хейлмана [234]. [7] Данные Бельтюкова [8]. [8] Данные Анисимова и Кисельгоф [5]. [9] Данные Хасанова и Салтейской [143]. [10] Концентрация в пробе тяжелых металлов: Al=66, Pb=6; Mn=260; Zn=60; F=25 мг/кг.

Таблица III.4

Максимальные концентрации элементов во внутрисолевых рассолах соленосных седиментационных бассейнов (мг/л)

Элемент	Содержание	$(c_р/c_э)$*	Источник	Элемент	Содержание	$(c_р/c_э)$	Источник
Cl	390 000	1,4	1**	Rb	960	137	1**
SO_4	15 500	0.2	1	B	23 000	43	1
HCO_3	2 000	0,3	1	NH_4	1 238		2
Br	17 470	2,9	3	F	25	1	1
I	1 400	300	4	Fe^{++}	1 500		2
Na	141 000	1,4	1	Mn	2 000		2
Ca	166 500	111	2	Zn	70		1
Mg	111 000	1,1	5	Pb	10		5
K	59 700	2	5	Cu	29		2
Sr	8 070	173	2	SiO_2	3 000		2
Al	3 000		2	H_2S	2 000		2
Li	685	36	1	Σ солей	603		1

* Величина отношения концентрации элемента, указанной в данной таблице, к наибольшей его концентрации по данным табл. III.2.

** 1. *Mayhew, Heylman* [234]. 2. Пиннекер [98]. 3. Бельтюков [8]. 4. Collins [177]. 5. Herrmann [200].

Таблица III.5

Представительные результаты химического анализа образцов соляных пород, вскрытых скважиной СГ-2, вес. % (водная вытяжка)*

Глубина, м	SO_4	Cl	Br	Ca	Mg	K	Na (расчетн.)	Нерастворимый остаток**	Сумма
1648—1650	2,64	57,89	0,0070	1,10	Не обн.	0,01	37,54	0,57	99,75
2010—2015	3,65	57,00	0,0087	1,52	„ „	0,01	36,96	0,81	99,94
2010-2015	1,83	59,00	0 0079	0,76	„ „	0,01	38,26	0,16	100,01
2306—2310	4,97	53,97	0,0045	2,05	„ „	0,01	35,00	3,70	99,69
2306—2310	3,17	57,70	0,0065	1,32	„ „	0,01	37,42	0,15	99,76
2539—2542	4,89	52,71	0,0053	2,03	„ „	0,01	34,18	5,90	99,71
3000—3003	2,33	58,44	0,0032	0,97	„ „	0,01	37,90	0,14	99,78
3000—3003	1,34	59,37	0,0031	0,56	„ „	0,01	38,50	0,19	99,96

* Данные Е. М. Петровой. Аналитики А. В. Завитаева и Г. М. Горбадеев [10].

** Нерастворимый остаток состоит из ангидрита с небольшой примесью карбонатов и комочками галопелитового материала.

В итоге математическую модель процессов, происходящих в рассолах, погребенных в соленосных толщах, можно свести к уравнению

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = K_i, \qquad \text{(III. 1)}$$

если внешние границы системы провести внутри соляных толщ.

Пусть N_i — концентрация i-го элемента в твердой фазе, тогда уравнение (III. 1) можно переписать в виде [22]

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = -\frac{\partial N_i}{\partial \tau}, \qquad \text{(III. 2)}$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial \tau} = f(c_i, N_i, c_i^*, N_i^*, \gamma_*, \gamma_{**}), \qquad \text{(III. 3)}$$

где c_i и N_i — концентрация i-го вещества в жидкой и твердой фазах во время τ; c_i^* и N_i^* — то же, в условиях равновесия; γ_* и γ_{**} — параметры, определяющие диффузионную и химическую стадии кинетики массообмена.

Из уравнений (III. 2) и (III. 3) следует, что изменение концентрации i-го компонента состава рассолов является следствием процессов массопередачи между твердой и жидкой фазами системы. Эти процессы начинаются на самой ранней стадии диагенеза и продолжаются непрерывно до принципиального изменения краевых условий. Как видно из соотношения (III. 3), определяющими параметрами процессов являются, в частности, концентрация i-го компонента в твердой и жидкой фазах в начальный момент их взаимодействия (N_i, c_i) и при установлении равновесия между ними (N_i^*, c_i^*).

Представление о порядке величины концентрации элементов в водной фазе в начальный момент времени дает табл. III. 2. О равновесных концентрациях в природных системах сейчас по существу ничего неизвестно: специальных натурных наблюдений не производилось, теоретический анализ столь сложных систем выполнить нельзя.

В системах внутрисолевые рассолы $\rightleftarrows$ твердая фаза (галоиды, сульфаты, карбонаты, глины и пр.) единственной причиной появления экстремальных концентраций ряда элементов в рассолах может быть только их выделение из твердой фазы в жидкую. Логически можно указать, что это выделение может быть следствием: 1) разложения захороненного органического вещества твердой фазы, которое сопровождается накоплением в рассолах органогенных компонентов (в первую очередь йода, аммония, гидрокарбонатных ионов); 2) вхождения магния в решетку карбонатных и алюмосиликатных минералов с сопутствующим вытеснением из нее кальция, железа и накоплением их в рассолах; 3) вхождения калия в решетку гидрослюд и других глинистых минералов с сопутствующим вытеснением из нее лития и других элементов и накоплением их в рассолах; 4) объемной десорбции атомов некоторых элементов (брома, лития и пр.) твердой фазой при ее приспособлении к меняющимся в геологическом времени термодинамическим условиям.

Все эти процессы идут по внутридиффузионной кинетике, т. е. отличаются исключительной медленностью; геохимическое зна-

чение они приобретают только в ходе геологического времени.

Сформулированный выше вывод был сделан, исходя из максимальных эмпирически установленных во внутрисолевых рассолах концентраций элементов. Встречаемость таких концентраций различна. Например, указанные в табл. III. 4 содержания йода, лития, рубидия, бора наблюдались пока в единичных случаях. Не исключена поэтому возможность, что они являются следствием аналитических погрешностей. Однако во внутрисолевых рассолах неоднократно и при этом в разных бассейнах отмечены содержания йода до 300—400 мг/л, лития до 100—400 мг/л, рубидия до 100 мг/л, бора до 1000—1500 мг/л. Объяснить их появление испарительным концентрированием морской воды невозможно, так же как и очень высокие концентрации брома, порядка 12—17 г/л, обнаруженные на ряде участков Верхнекамского месторождения калийных солей [8, 46] и во внутрисолевых рассолах Челкарского купола (Прикаспийская впадина [113]).

Иначе обстоит дело с максимальными концентрациями таких элементов, как хлор, сера (сульфатная), натрий, калий: они близки к содержанию этих элементов в испаряющейся морской воде на стадии садки из нее карналлита (см. табл. III. 2) и могут быть поэтому результатом ее испарительного концентрирования.

В табл. III. 6 и на рис. III. 1 отражена встречаемость различных концентраций хлора, брома, магния, калия и йода во внутрисолевых рассолах натриевых и калиевых хлоридных солей. В первом случае использованы данные гидрогеохимического изучения рассолов Ангаро-Ленского [98], Припятского [77] и Северо-Каспийского [76, 126] бассейнов. Во втором случае — данные по рассолам Верхнекамского [8, 46], Старобинского [11] и Стебникского [8] калийных месторождений и калиеносных горизонтов бассейнов: Прикаспийского [5], Восточно-Туркменского [143] и Парадокс [234]. Рассолы первых трех бассейнов приурочены к терригенным, карбонатным, сульфатным или вулканогенным внутрисолевым формациям, которые прослеживаются на значительных расстояниях и могут рассматриваться как региональные образования. Рассолы калийных формаций редко приурочены к сколько-нибудь выдержанным горизонтам и связаны, как правило, с ограниченными по площади линзами или прослоями осадочных пород (бассейны Прикаспийский, Восточно-Туркменский и Парадокс, Стебникское месторождение) или же образуют локальные скопления в пустотах сильвинитовых пород (Верхнекамское и Старобинское месторождения).

Границы интервалов концентрации в табл. III. 6 и на рис. III. 1 назначены с учетом данных табл. III. 2, т. е. соответствуют началу садки гипса, галита, эпсомита, сильвина, карналлита и бишофита. Верхней границей последнего интервала, т. е. интервала садки бишофита является максимальная эмпирически установленная концентрация элемента в природных рассолах.

Таблица III.6

Встречаемость различных концентраций элементов во внутрисолевых рассолах при разной их солености

Стадия садки	Cl			Br			K		
	Верхний предел концентрации, г/л	Число анализов		Верхний предел концентрации, г/л	Число анализов		Верхний предел концентрации, г/л	Число анализов	
		ГС*	КС**		ГС	КС		ГС	КС
	130	4	6	0,46	8	14	3	14	4
Гипса	190	9	7	0,80	3	3	5	4	1
Галита	210	11	3	3,90	22	27	25	16	21
Эпсомита	240	14	16	4,80	19	4	30	1	5
Сильвина	250	7	9	6,10	2	1	(115,5)	5	8
Карналлита	336	17	26	8,50	5	1	—	—	—
Бишофита	(390)	4	6	(17,5)	1	12	—	—	—
Сумма		66	73		60	62		40	39

Стадия садки	I			Mg			Mg′		
	Верхний предел концентрации, г/л	Число анализов		Верхний предел концентрации, г/л	Число анализов		Верхний предел концентрации, г/л	Число анализов	
		ГС	КС		ГС	КС		ГС	КС
	1,0	9	5	9	28	17	9	11	13
Гипса	2,0	0	2	16	7	5	16	3	4
Галита	5,0	5	2	72	16	42	72	25	30
Эпсомита	5,5	0	0	83	13	6	83	18	17
Сильвина	7,0	3	1	99	—	3	99	2	7
Карналлита	15	22	10	(109)	—	3	(117)	4	6
Бишофита	(450)	13	12	—	—	—	—	—	—
Сумма		52	32		64	76		63	77

* ГС — внутрисолевые рассолы галитовых месторождений.
** КС — внутрисолевые рассолы калийных месторождений.

Она поэтому имеет условное значение и определяется наличием соответствующей эмпирической информации.

В таблице и на рисунке охарактеризована также встречаемость различных значений концентрации Mg′, которая вводится, исходя из следующих соображений. Как было показано выше, на всех этапах развития седиментационных вод морского генезиса для магния характерно стремление перейти из водной фазы в кристаллическую решетку твердой фазы. Эта тенденция сохраняется и во внутрисолевых рассолах.

В самом деле, кальций в бассейнах галогенеза практически полностью осаждается в виде карбонатных и сульфатных солей. Вместе с тем во внутрисолевых рассолах его содержания дости-

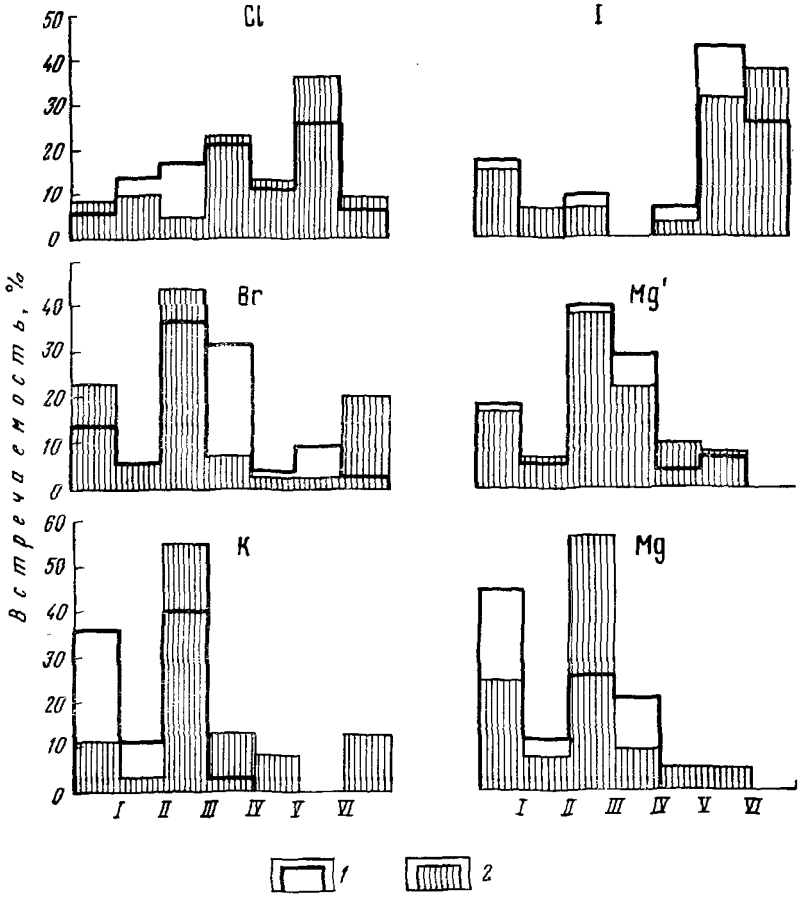


Рис. III.1. Встречаемость характерных значений концентрации элементов во внутрисолевых рассолах (в % от общего числа анализов).

I—VI — начало стадий садки солей: I — гипса, II — галита, III — эпсомита, IV — сильвина, V — карналлита, VI — бишофита.
Месторождения: *1* — галитовые; *2* — калийные

гают многих десятков г/л. Геохимики это увеличение концентрации кальция причинно связывают с обменом магния рассолов на кальций горных пород. Если это так, то для любой пробы внутрисолевого рассола должно быть справедливо соотношение

$$Mg' = Mg + \frac{24{,}32}{40{,}08} Ca, \qquad (III.4)$$

где Mg и Ca — аналитические концентрации магния и кальция в рассолах.

Соотношение (III. 4) указывает на то, что концентрация магния в рассоле до начала обменных процессов равна наблюдаемой в настоящее время его концентрации плюс количество магния, эквивалентное наблюдаемой в рассоле концентрации кальция. При этом не учитываются магний и кальций, расходуемые на образование их солей на стадии эпигенеза и на эквивалентное замещение других элементов твердой фазы, например при замещении железа алюмосиликатных минералов магнием.

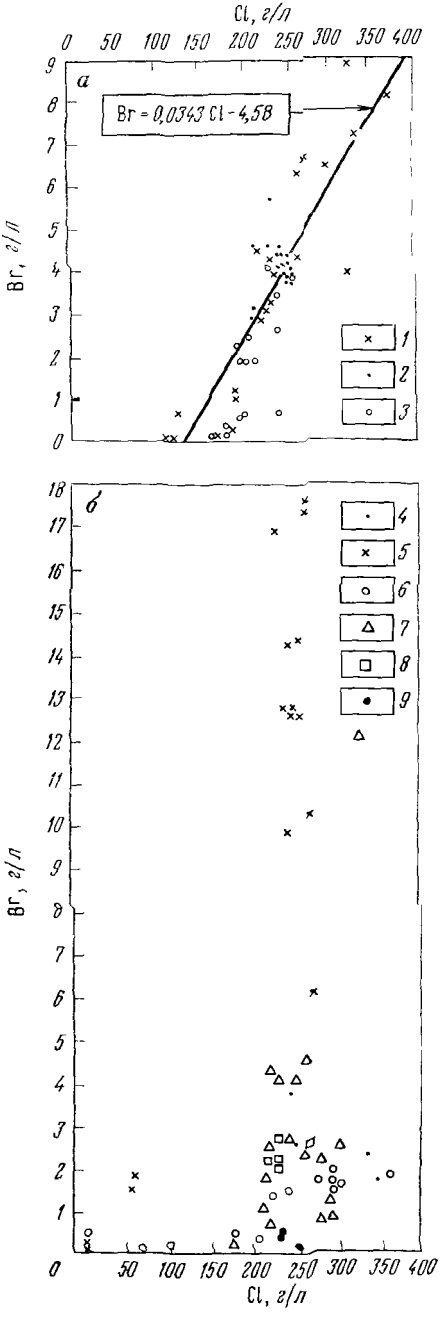
Из табл. III.6 и рис. III.1 следуют очевидные выводы.

1. По встречаемости концентраций, характерных для различных стадий садки солей, рассолы галитовых и калийных солей принципиально не отличаются, хотя для рассолов калийных солей свойственны повышенные концентрации брома, калия, магния и йода.

2. Концентрации, характерные для стадии садки бишофита, обнаруживаются для всех элементов, кроме магния. Вывод относится и к общему магнию (Mg′). Однако в цехштейновых солях Западной Европы, где известны отдельные залежи бишофита, обнаружены рассолы с концентрацией магния, соответствующей стадии садки бишофита.

3. За исключением калия и магния, наблюдается резкое преобладание концентраций, характерных для стадии садки галита и последующих стадий. При этом наиболее часто встречаются концентрации, свойственные стадиям садки галита и эпсомита (Br, Mg, Mg′, K) или стадии садки карналлита (Cl, I).

Обращает на себя внимание резкое различие диаграмм для хлора и брома: чаще всего встречаются концентрации хлора, соответствующие стадии садки карналлита, а брома — стадии садки галита и эпсомита. Это обстоятельство может рассматриваться некоторыми геохимиками как противоречащее близости химических свойств хлора и брома, которое определяет сходную геохимическую историю этих элементов в земной коре. В действительности никакого противоречия нет. На это указывает (рис. III. 2) соотношение концентраций хлора и брома во внутрисолевых рассолах галитовых и калийных месторождений. Для рассолов галитовых месторождений характерна высокая прямолинейная корреляция хлора и брома (коэффициент корреляции $r_{Cl-Br}=0{,}86$), причем соотношение Cl/Br варьирует от 46 до 2000. В рассолах калийных месторождений концентрации этих элементов не коррелируются, а соотношение Cl/Br варьирует от 15 до 20 000. Поскольку первоисточником тех и других рассолов является морская вода, то очевидно, что в процессе испарительного концентрирования последней происходит фракционирование хлора и брома, которое особенно отчетливо проявляется на стадии садки калийных солей. Наличие концентраций брома свыше



8 г/л указывает, вероятно, на изменение величины соотношения Cl/Br в рассолах также и на эпигенетической стадии нахождения калийных солей. Вероятный механизм этого изменения рассмотрен В. В. Красинцевой [76]. Вопрос этот подлежит дальнейшему экспериментальному и теоретическому изучению. При этом следует обратить внимание на характер релаксационных процессов в природных солях, для которых свойственны изоморфные примеси (нередко соли являются твердыми растворами), дефекты кристаллической решетки и пр. Под влиянием изменяющейся температуры и неоднородного распределения напряжений в массивах природных солей происходит, в частности, диффузионное перемещение изоморфных примесей и растворенного в солях вещества (брома и др. элементов) в жидкую фазу, которая существенно обогащается этими элементами. Время релаксации в этом случае связано с коэффициентом массообмена между твердой и жидкой фазами, малость которого определяет существенную роль в этих процессах геологического времени.

4. Для внутрисолевых рассолов, а также галитовых и калийных месторождений характерны высокие и очень высокие концен-

Рис. III.2. Соотношение концентраций хлора и брома во внутрисолевых рассолах галитовых и калийных месторождений.

А — галитовые месторождения: *1* — Ангаро-Ленского бассейна [98], *2* — Ташлинской площади Предуральского прогиба [126]; *3* — Припятского бассейна [77].

Б — калийные месторождения: *1* — бассейна Парадокс [234], *2* — Верхнекамское [8, 46]; *3* — Западного Узбекистана [143], *4* — Прикаспийского бассейна [5], *5* — Старобинское [11], *6* — Стебникское [8]

трации йода. На два таких источника можно указать. Это, во-первых, йод морской воды, подвергающийся концентрированию в солеродных водоемах. По этому пути концентрация йода может увеличиться от 0,05 до нескольких мг/л. Во-вторых, необратимое разложение йодпродуцирующего органического вещества, которое сопровождается переходом йода в жидкую фазу. Разная степень обогащения твердой фазы соляных отложений органическим веществом обусловливает широкое варьирование концентрации йода во внутрисолевых рассолах, которая локально достигает многих сотен мг/л. Поскольку внутрисолевые рассолы представляют собой термодинамически закрытые системы, то йод из них в ходе геологического времени не рассеивается. Это обстоятельство определяет высокое содержание йода во внутрисолевых рассолах сравнительно с надсолевыми рассолами — термодинамически открытыми системами.

5. Обращает на себя внимание повышенная встречаемость концентраций магния, характерных для стадии сгущения морской воды, предшествующей осаждению гипса и хлоридных солей. Сравнение диаграмм для Mg и Mg′ показывает, что основной причиной является, по-видимому, обмен части магния на кальций твердой фазы. Аналогичный вывод можно сделать, вероятно, и в отношении калия, диаграмма для которого подобна диаграмме для Mg. Понятно, что калий обменивается не на кальций, а на другие элементы и, в частности, по-видимому, на натрий.

Экспериментальное изучение поведения элементов в сгущаемой морской воде показывает, что вплоть до самых последних стадий садки солей концентрация брома и магния в сгущаемой воде изменяется в первом приближении по одному закону, так как и бром, и магний переходят в твердую фазу в сравнительно небольших количествах (доли процента или первые проценты от их содержания в водной фазе).

Следовательно, можно написать

$$\frac{Mg'}{Mg_0} \cdot \frac{Br_0}{Br} \approx 1, \qquad \text{(III. 5)}$$

где Mg_0 и Br_0 — концентрация магния и брома в морской воде;
Br — аналитическая концентрация брома во внутрисолевом рассоле;
Mg′ — общее содержание магния в рассоле, обусловленное испарительным его концентрированием.

Учитывая постоянство соотношения брома и магния в океанической и морской воде ($Br_0 : Mg_0 = const$), из соотношения (III.5) получаем

$$\frac{Mg'}{Br} \approx 20. \qquad \text{(III. 6)}$$

Этому соотношению близко соответствуют: большинство проб внутриэвапоритовых рассолов оз. Мак-Донелл, где в результате

испарительного концентрирования морской воды формируются сульфатные породы [201]; рассолы, залегающие в пермской соленосной толще Ташлинской площади Оренбургской области [76, 126]; рассолы миоценового эвапоритового горизонта Суэцкого бассейна [152].

Внутрисолевые рассолы Ангаро-Ленского бассейна, по данным Пиннекера [98], характеризуются величинами Mg′/Br=10—14 (в среднем это отношение равно 14,35), хотя имеются отдельные резко выделяющиеся значения этого соотношения (40,6; 8,2). В бассейне Парадокс (США) рассолы приурочены к пористым доломитам, известнякам и глинистым сланцам, залегающим в калиеносных эвапоритах каменноугольного возраста [234]. Величина Mg′/Br варьирует от 14 до 63, преобладают значения от 14 до 27. Для внутрисолевых рассолов девонской галогенной формации Припятского бассейна [77] характерны значения от 14 до 19 при наличии отдельных резко выделяющихся его значений (1,4; 140).

В этих трех бассейнах относительно пониженные концентрации общего магния — явление закономерное; оно свойственно крепким и весьма крепким рассолом, т. е. таким рассолам, которые могли формироваться в конце садки галита, когда начинают осаждаться сульфаты магния. Особенно часто встречаются значения Mg′/Br около 14. Возможно, что это число характеризует наиболее близкое к термодинамическому равновесию распределение общего магния и брома в системе хлоридные рассолы $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ хлоридные соли морского происхождения.

Приведенные данные подтверждают представление о происхождении кальция внутрисолевых рассолов за счет вытеснения его из кристаллической решетки твердой фазы магнием жидкой фазы. Процесс этот идет, вероятно, по внутридиффузионной кинетике. На это косвенно указывают данные табл. III. 7.

Таблица III.7

Концентрация кальция во внутрисолевых рассолах

Бассейн	Возраст соляной формации	Число анализов	Концентрация кальция, г/л			Источник
			минимальная	максимальная	средняя	
Себкха Абу Дхаби	Q	111	0,48	7,15	4,12	1*
Суэцкий	N		10,3	20,8		2
Бухаро-Каршинский	J	11	1,83	100,3	56,7	3
Мезенско-Камский	P	2	27,3	29,3	28,3	4
Северо-Каспийский	P	7	0,14	10,4	5,7	5
Парадокс, США	C	17	0,24	76,2	22,4	6
Припятский	D	20	4,7	75,4	36,3	7
Ангаро-Ленский	Cm	21	1,0	166,5	57,0	8

* 1) Butler [171]; 2) Эль-Кики [152]; 3) Хасанов, Салтейская [143]; 4) Дзенс-Литовский, Шлендова [46]; 5) Стрепетов [126]; 6) Mayhew, Heylman [234]; 7) Кудельский, Козлов [77]; 8) Пиннекер [98].

Из нее следует общая закономерность: максимальная и средняя концентрация кальция тем выше, чем больше абсолютный возраст соляных формаций, вмещающих рассолы. Исключение составляют Бухаро-Каршинский и Северо-Каспийский бассейны. Первый из них отличается высокой температурой рассолов (90—100° С), которая существенно ускоряет процессы массопередачи между твердой и жидкой фазами.

Лимитирующей стадией этих процессов является диффузионная, а кинетическим их параметром — кажущийся коэффициент диффузии или, иначе, коэффициент массопередачи. Зависимость последнего от температуры была изучена экспериментально А. Бейли [277] на примере системы: раствор $Na^{24}Cl \rightleftarrows$ альбит (растертый в порошок). Им получены следующие данные.

Температура, °С	25	45	75
Кажущийся коэффициент диффузии, $D_{Na^{24}} \cdot 10^{18}$, см²/с	0,934	1,215	5,81

Очевидно, существенное увеличение константы массопередачи при повышении температуры. Закономерность эта носит общий характер, так как по существу является следствием известного уравнения Аррениуса [123], выражающего зависимость скорости гомогенных и гетерогенных реакций от температуры. Это означает, что высокая температура рассолов Бухаро-Каршинского бассейна, в общем случае несвойственная соленосным бассейнам, может рассматриваться как один из основных факторов повышенного в них содержания кальция.

Пониженную концентрацию кальция во внутрисолевых рассолах Ташлинской площади Северо-Каспийского бассейна можно, вероятно, объяснить особенностями этой площади, отмеченными В. П. Стрепетовым [126]. По его данным, ташлинские рассолы приурочены к маломощным прослоям доломитов и ангидритов, которым свойственны необычно высокие для рассолоносных горизонтов водноколлекторские свойства. Вследствие этого начальные дебиты скважин в пределах этой площади достигают 1000—10 000 м³/сутки при свободном изливе. Ташлинские рассолы имеют плотность и состав, соответствующие окончанию стадии садки галита или, что более вероятно, стадии садки эпсомита. Первоначальное содержание в них магния, обусловленное испарительным концентрированием морской воды, было не ниже 60—80 г/л (см. табл. III. 2). Относительно большой объем водной фазы, обогащенной магнием, и ограниченное содержание в маломощной твердой фазе кальция, способного обмениваться на магний рассолов, обусловили, по всей вероятности, наблюдаемое невысокое содержание кальция в жидкой фазе.

Учитывая многообразие факторов, влияющих на массообменные процессы между твердой и жидкой фазами седиментационных бассейнов, следует признать, что данные табл. III. 7 (после

сделанных выше замечаний) выявляют связь концентрации кальция во внутрисолевых рассолах с геологическим, а следовательно, и с абсолютным возрастом галогенных формаций. Физический смысл эта связь приобретает, как нам кажется, только в том случае, если предположить, что лимитирующей стадией процессов доломитизации карбонатных осадков является диффузия атомов магния и кальция в кристаллической решетке карбонатных минералов.

Обогащение рассолов кальцием сопровождается — при минерализации более 300 г/л — резким снижением концентрации натрия [97]. Явление причинно связано с высаливанием солей натрия хлоридами кальция, однако минералогические формы и механизм осаждения солей натрия не изучены.

Выводы

Внутрисолевые рассолы залегают в условиях, исключающих массообмен с внешними источниками и стоками. Вследствие этого основная масса атомов одних компонентов их состава (хлор, натрий, магний, калий, сульфатная сера, бром, бор и др.) является результатом испарительного сгущения морской воды в солеродных водоемах, а других (йода, аммония, кальция, стронция и др.) — результатом внутренних процессов массопередачи в системе жидкая фаза $\rightleftarrows$ твердая фаза галогенных формаций.

В зависимости от интенсивности термодинамических параметров системы (температура, давление) некоторые компоненты состава внутрисолевых рассолов входят в твердую фазу или, наоборот, выходят из нее (бром, бор, литий и др.). В этом отношении особое место занимает магний: в рассолах он концентрируется в процессе испарительного сгущения морской воды, а из последних необратимо поглощается твердой фазой как карбонатной, так и алюмосиликатной.

Процессы массопередачи, вероятно, всех компонентов системы идут по внутридиффузионной кинетике. Вследствие этого геохимическое значение они приобретают только в геологическое время.

В общем случае для внутрисолевых рассолов, вероятно, нельзя указать чисто консервативные компоненты их состава: изменение термодинамических условий нахождения рассолов сопровождается изменением концентрации всех компонентов их состава, включая атомы хлора.

НАДСОЛЕВЫЕ ВОДЫ

Приближенной математической моделью процессов массопереноса в водной фазе надсолевых водонасыщенных формаций горных пород является уравнение (1. 62). Оно справедливо

(с учетом принятых упрощающих явление предположений) для консервативных компонентов состава подземных вод. Распределение последних в вертикальном разрезе реальных соленосных седиментационных бассейнов рассмотрено выше. Оно соответствует теоретически ожидаемому их распределению, т. е. характеризуется кривыми вогнутого типа.

Для описания распределения неконсервативных компонентов состава подземных вод уравнение (1.62) непригодно, так как не включает член K_i — внутренние стоки и источники. Примем во внимание, что внутриформационное движение подземных вод сказывается главным образом на мощности диффузионной зоны и на кривизне кривых распределения концентрации в вертикальном разрезе. При качественном рассмотрении явления этими влияниями можно пренебречь и ограничиться анализом одномерного массопереноса по вертикальной оси, используя при этом в качестве математической модели уравнения (I.50) и его решения (1-ый тип гидрогеохимических полей).

Чтобы выяснить характерные особенности миграции неконсервативных компонентов состава надсолевых подземных вод, обратимся к рассмотрению некоторых региональных примеров.

Поровые воды донных осадков Мексиканского залива

Бурение глубоководных донных осадков Мексиканского залива, проводившееся в 1965—1969 гг. с борта кораблей «Эврика» и «Гломар Челленджер», подтвердило геофизические данные о наличии под покровом донных морских осадков соляных куполов. Поровые воды тонкозернистых глинистых пелагических осадков плиоцен-четвертичного возраста над одним из таких куполов содержали около 143 г/кг хлоридных ионов [228]. Проба этих вод была отжата из образца осадков, залегающих в 50 м над кровлей соляного купола. В 140 м над кровлей содержание хлоридных ионов снижается до 60 г/кг. Другие компоненты состава поровых вод не определялись.

В табл. III. 8 указан состав поровых вод, отпрессованных из образцов донных осадков, которые были получены по скв. 3 и 66 (см. рис. II. 1). Скважина 3 пробурена с судна «Гломар Челленджер» в пределах абиссальной равнины Мексиканского залива, а скважина 66 — с борта «Эврика» в шельфовой области на севере залива, непосредственно над соляным куполом. Эти скважины, так же как и другие, пробуренные в акватории Мексиканского залива, до кровли соляных залежей не были проведены, хотя одна из скважин вскрыла ангидриты, по-видимому, юрского возраста. Это исключает построение кривых распределения концентрации ионов в водной фазе всей толщи донных осадков, что необходимо для выявления внутренних источников и стоков ионов.

Из табл. III.8 следуют очевидные закономерности.

Таблица III.8

Состав поровых вод донных осадков Мексиканского залива*

Глубина ниже дна, м	Возраст осадков	Литологический состав осадков	Влажность осадков, %	Na**	K	Ca	Mg	Cl	SO_4	HCO_3***	Σ	Sr	B	Br
Скважина 3 (23°01,8′ с. ш., 92°02,6′ з. д., глубина воды 3747 м)														
34	Плейстоцен	Известковый алеврит, глина	56,1	11,0	0,26	0,48	1,05	20,0	0,58	(1,2)	34,6	13,0	12,0	73,0
209	„	Кокколитовый ил, глина	—	12,0	0,46	0,50	0,90	21,2	0,93	(1,0)	37,0	10,0	8,0	81,5
323	Плиоцен	То же	47,3	13,6	0,58	0,48	1,08	24,2	0,61	(1,5)	42,0	11,0	2,0	80,0
382	„	„ „	54,1	14,2	0,60	0,55	1,08	25,8	—	—	—	14,0	5,0	—
435	„	„ „	48,3	15,5	0,54	0,53	1,06	27,5	0,70	(0,7)	46,6	101,0	5,0	—
535	Миоцен	Известковая глина, прослои пепла	45,3	15,7	0,53	1,00	1,28	29,5	0,57	(0,6)	49,2	125,0	3,0	—
619	„	Известковая глина	48,7	17,0	0,61	1,60	1,36	33,3	0,38	(0,3)	54,6	139,0	2,0	—
Скважина 66 (27°42′ с. ш., 91°28′ з. д., глубина воды 580 м)														
2,8	Миоцен	Глинистый ил	—	11,8	0,48	0,63	1,46	21,7	2,78	0,47	39,3	8	—	81 (11,2 м)
29	„	То же	—	15,5	1,62	1,33	2,05	32,6	0,70	1,18	55,0	30	—	180 (40 м)
64	„	„ „	—	29,7	6,15	3,38	2,65	64,4	1,04	0,09	107,5	100	—	190 (70 м)

* Данные Manheim, Bischoff [228], Manheim, Sayles [229], Kaplan, Presley [206].
** Концентрация всех компонентов дана в г/кг, а Sr, B и Br в мг/кг.
*** В скобках — вычисленная по разности катионов и анионов концентрация HCO_3.

1. Концентрация натрия, калия (за исключением одного интервала в скв. 3), кальция, хлора, стронция и брома превышает их концентрацию в морской воде и уменьшается снизу вверх по кривым вогнутого типа (исключение составляет бром в разрезе скв. 3). Последнее означает, что основная масса атомов этих элементов поступает в опробованную толщу осадков снизу и при этом по механизму молекулярной диффузии. Забой скважины 66 по отношению к кровле соляной залежи, расположен ближе, чем забой скважины 3, поэтому концентрации ионов в нижнем опробованном интервале скважины 66 наиболее высокие.

2. Донные осадки содержат фауну, свойственную морским бассейнам с нормальной соленостью воды. Следовательно, избыток хлоридных ионов как консервативного компонента состава поровых вод характеризует выщелачивание и рассеяние вещества соляных куполов. Как было показано в разделе 1.3, процессы выщелачивания соляных тел фиксируются в виде внешнего граничного условия.

Учитывая все это, введем показатель обогащения F_i (уравнение II. 25), не забывая о его условности. Для скважины 66 получим следующие данные (табл. III. 9).

Таблица III.9

Значение показателя обогащения F_i (в %) для ряда химических элементов поровых вод донных осадков Мексиканского залива (скв. 66)

Глубина, м	Ca	K	Mg	Sr	Na	Br
2,8	+352	+92,5	+17	0	—21	+91
29	+230	+365	—13	+303	—39	+155
64	+213	+538	—54,5	+397	—24,5	—18,6

Обратим внимание прежде всего на большой избыток калия и дефицит натрия. Последний является основным сопутствующим компонентом диффундирующих ионов хлора. Его дефицит указывает либо на частичное его поглощение твердой фазой, либо же на наличие в составе соляного тела хлоридов калия. Последнее более вероятно, так как резко выраженное обогащение поровых вод калием едва ли можно объяснить иначе, чем выщелачиванием его из соляного тела.

Концентрация кальция и брома также уменьшается снизу вверх, однако в отличие от калия и стронция показатель обогащения их возрастает снизу вверх. Уменьшение концентрации этих элементов снизу вверх означает, что их атомы диффузионно перемещаются снизу вверх. Это перемещение объясняет повы-

шенные концентрации кальция и брома в поровых водах. Вместе с тем увеличение показателя F_i снизу вверх показывает, что кальций дополнительно поступает из твердой фазы в жидкую во всей толще осадков. Этот процесс в какой-то мере обусловлен каталитической ролью хлоридных ионов, которая особенно отчетливо проявляется в системе хлоридные воды $\rightleftarrows$ карбонатные породы, но свойственна и система хлоридные воды $\rightleftarrows$ алюмосиликатные породы. Повышенные концентрации кальция в поровых водах донных осадков Мексиканского залива отчетливо коррелируются с повышенными концентрациями хлоридных ионов. В твердой фазе осадков хлориды кальция отсутствуют, поэтому неизбежно возникает предположение о каталитической роли хлоридных ионов.

Оно подтверждается эмпирическими данными по бассейнам подземных вод, содержащим хлоридные воды. На это косвенно указывают высокие коэффициенты корреляции кальция и хлора в пластовых водах седиментационных бассейнов. Например, в надсоленосных пластовых водах Ангаро-Ленского бассейна коэффициент корреляции кальция по хлору $r_{Ca-Cl}=0{,}635$ (50 анализов), в надморсовских пластовых водах Московского бассейна $r_{Ca-Cl}=0{,}782$ (117 анализов), в водах мезозойских отложений Восточно-Предкавказского бассейна $r_{Ca-Cl}=0{,}830$ (101 анализ), в водах аналогичных отложений Западно-Сибирского бассейна $r_{Ca-Cl}=0{,}74$ (369 анализов) и пр. Во всех этих бассейнах хлоридные соли генетически связаны с галогенными формациями, которые во всех случаях представляют собой внешний источник хлористого натрия. В водной фазе бассейнов последний является основным компонентом солености хлоридных вод. Ионы хлора и натрия мигрируют в водной фазе бассейнов в виде ионной пары, поэтому коэффициент корреляции натрия по хлору всегда очень высок. В надсоленосных пластовых водах Ангаро-Ленского бассейна он равен 0,91, Московского 0,86, Восточно-Предкавказского 0,874, Западно-Сибирского 0,91. Анализ графиков $c_{Ca}=f(c_{Cl})$ для этих и других бассейнов показывает, что каталитическая роль ионов хлора относительно карбонатов кальция начинает проявляться при величине их концентрации порядка 15—20 г/л (при температурах не ниже 20—30° С).

В донных осадках Мексиканского залива кальций в поровых их водах является, вероятно, следствием обмена магния поровых вод на кальций твердой фазы. На это указывает, в частности, знак показателя обогащения F_{Mg} и направление изменения абсолютной его величины (см. табл. III. 9).

Если аналитические концентрации брома (см. табл. III. 8) соответствуют действительности, то по распределению этого элемента в поровых водах осадков, вскрытых скважиной 66, можно сделать вывод о том, что его концентрация в последних формируется не только в результате диффузионной миграции солей брома снизу вверх, но и вследствие перехода брома из твердой фазы

донных осадков в жидкую их фазу на глубинах свыше 20—30 м. На это же указывает характер изменения F_{Br} с глубиной.

Таким образом, в составе поровых вод донных осадков Мексиканского залива можно различать компоненты, основная или значительная доля атомов которых генетически связана с веществом галогенных формаций (хлор, натрий, калий, магний, стронций), и компоненты, основная или значительная доля атомов которых связана с веществом донных осадков (кальций, бром) и переходит из последнего в водную фазу под влиянием каталитической роли хлоридных ионов.

Очень резко проявляется различие (по абсолютной величине концентраций и по их распределению в вертикальном разрезе донных осадков) поровых вод донных осадков Мексиканского залива в местах развития галогенных формаций с поровыми водами донных осадков океана (см. вторую часть) и Мексиканского залива вне мест локализации галогенных формаций.

Седиментационные рассолы миоценовых отложений краевого прогиба Западных Карпат

Во второй части книги рассмотрена геохимическая история седиментационных вод морского генезиса (с нормальной соленостью) на стадии субаквального и континентального их нахождения. Данный раздел также посвящен седиментационным хлоридным водам, однако эти воды формировались в краевых зонах бассейнов галогенеза, где соленость вод была значительно выше солености нормальной морской воды, но ниже солености, необходимой для садки гипса и галоидов. Такие воды достаточно широко распространены в кайнозойских отложениях предкарпатских областей Польши и Чехословакии, в степной части Крыма, локально в Калифорнии и пр.

В малопольской части краевого прогиба Западных Карпат (район Цешина-Бельска) на сильно расчлененной эрозионной поверхности каменноугольных отложений залегает монотонная толща глинистых отложений миоцена мощностью 500—1000 м. Эта толща перекрывается маломощными валунными глинами и гравием четвертичного возраста [180]. Каменноугольные отложения представлены глинистыми сланцами и алевролитами с прослоями угля. В депрессиях поверхности этих отложений залегают средне- и грубозернистые песчаники, по-видимому, нижнетортонского возраста, мощность которых зависит от глубины депрессий и варьирует от 10—20 до 200 м и более. Миоценовые отложения представлены алевритами и мергелистыми глинами, которым подчинены прослои песчаников, алевролитов и туффитов. За пределами указанного выше района миоценовые глинистые отложения фациально замещаются сульфатными, а затем и соленосными породами.

В районе Цешина на площади около 300 км² пробурено 7 скважин, вскрывающих всю толщу миоценовых отложений и верхи каменноугольных пород. Гидрогеологическое их опробование показало, что соленость подземных вод в вертикальном разрезе миоценовых отложений с глубиной возрастает, достигая в одной из скважин максимальной величины около 90 г/л (интервал опробования на глубине 900—980 м). Изменение солености

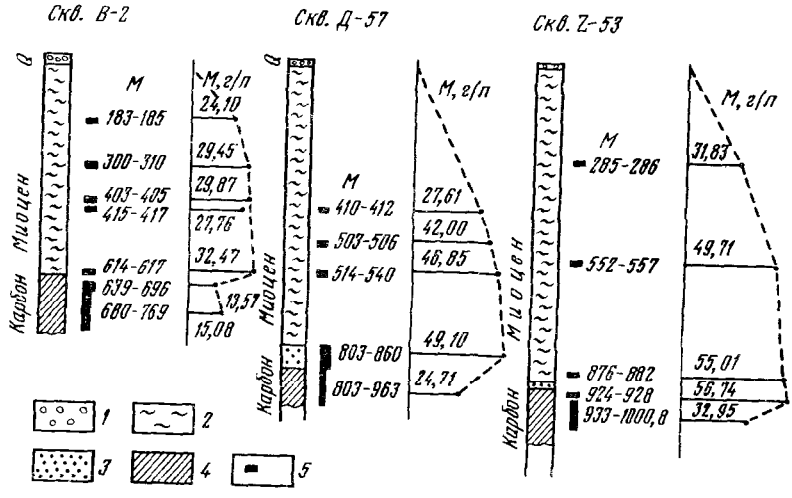


Рис. III.3. Изменение солености подземных вод миоценовых отложений краевого прогиба Западных Карпат в зависимости от глубины (по данным [180]): *1* — валунные глины и гравий четвертичного возраста; *2* — алевриты и мергелистые глины с прослоями песчаников, алевролитов и туффитов миоценового возраста; *3* — средне- и грубозернистые песчаники нижнетортонского возраста; *4* — глинистые сланцы и алевролиты с прослоями угля каменноугольного возраста; *5* — интервал перфорации (м); М — соленость воды, г/л

вод с глубиной показано на рис. III. 3. Химический облик подземных вод охарактеризован в табл. III. 10. Таблица дополнена данными И. Г. Киссина по водам литологически однотипных (монотонные глинисто-алевролитовые осадки с прослоями песчаников) майкопских отложений Восточного Предкавказья, которые формировались в морских бассейнах с водой нормальной или несколько пониженной солености.

Данные табл. III. 10 и рис. III. 3 позволяют сделать ряд эмпирических выводов о геохимических особенностях вод миоценовой толщи, физический смысл которых нетрудно установить, исходя из основных положений теории гидрогеохимических полей.

1. В вертикальном разрезе миоценовых отложений соленость подземных вод и концентрация консервативных компонентов их состава возрастают сверху вниз по кривой выпуклого типа и на значительных глубинах превышают соленость и концентрацию этих компонентов в нормальной морской воде. Это означает, что

Таблица III.10

Химические анализы подземных вод миоценовых отложений краевого прогиба Западных Карпат (данные Derdziński, Pałys, [180]) и майкопских отложений Восточного Предкавказья (данные П. Г. Кисина [65])

Регион	Скважина	Интервал перфорации	Соленость, г/л	Концентрация ионов, мг/л								
				Ca	Mg	Na+K	Cl	SO_4	HCO_3	CO_3	I	Br
Предкарпатский прогиб	B-2	183–185	25,10	142,48	63,48	9 125,44	14 620,00	Сл.	97,63	—	59,38	—
		300–310	26,45	351,90	300,92	9 886,18	18 103,45	»	91,53		61,39	—
		403–405	20,87	867,73	292,79	10 289,05	18 040,27	5,34	201,30	—	73,61	100
		415–417	27,76	705,30	260,88	9 813,15	16 843,5	7,40	140,3	—		
		614–617*	32,47	1056,05	457,55	10 876,00	19 555,92	12,75	73,20		25,80	109,22
		639–617**	13,57	199,14	97,00	4 940,00	8 135,11	39,08	84,45	—	9,61	30,56
		680–769	15,08	329,46	59,83	5 483,63	9 184,78	21,81			10,28	
	D-57	410–412	37,61	1236,67	599,97	12 303,54	23 159,56	0	122,04		99,95	
		503–506	42,09	1562,32	713,32	13 634,23	26 025,21	0	85,43		76,20	
		584–590	46,85	1840,87	780,67	15 121,22	28 980,38	Сл.	51,92		57,15	15,98
		803–803	49,10	2700,19	694,34	15 269,55	30 404,38	14,77			12,70	4,80
		803–963	24,71	1550,90	120,63	7 833,47	15 123,69	61,93			14,27	12,79
	Z-53	285–286	31,83	784,97	441,89	10 831,35	19 464,81	0	213,57		59,69	35,96
		552–557	49,71	1921,25	775,07	16 038,59	30 814,74	0	18,82		55,89	
		876–882	55,01	2439,07	985,69	17 347,0	34 147,98		57,37		12,70	
		924–928	56,74	2065,58	927,09	17 887,30	35 211,78	0	12,20		12,70	
		933–1000	32,95	2051,90	224,60	10 378,32	20 295,90	0	0		4,55	
Восточное Предкавказье	Благодарненская, 17	436–446	13,76	87,00	117,00	5 003,90	7 999,00	4,00	407,00			53,00
	Георгиевская, 1	1709–1734	18,82	224,00	88,00	6 518,00	52,00	9 523,00	29,00	2221,00		61,00
	Отказненская, 1	2129–2426	29,65	347,00	79,00	10 850,00	155,00	17 290,00	13,00	1061,00		111,0

* Содержание лития в этой пробе 8,25 мг/л.
** То же 2,70 мг/л.

эти воды являются погребенными водами миоценового бассейна, которые имели повышенную соленость и подверглись геологически длительному диффузионному обессоливанию.

Выше была приведена математическая модель такого обессоливания (третий тип гидрогеохимических полей), которая применительно к рассматриваемой ситуации оказывается недостаточно точной. При построении модели предполагалось, что массообмен через основание обессоливаемой водонасыщенной толщи пород не происходит ($\partial c/\partial z=0$ при $z=0$). В данном же случае такой массообмен наблюдается, так как воды каменноугольных отложений оказались менее минерализованными. Относительное его значение в обессоливании вод миоценовой толщи, по-видимому, невелико, так как максимум солености находится у подошвы последней. Возможно, что это связано с относительно невысокой скоростью движения вод каменноугольных отложений.

2. Степень обессоливания вод находится в очевидной зависимости от мощности миоценовых осадков: она максимальна в скв. *B*-2 (подошва осадков на глубине 628 м) и минимальна в скв. *Z*-53 (подошва на глубине ~900 м). В общем случае степень обессоливания является функцией мощности обессоливаемой водонасыщенной толщи, времени, минувшего с начала процесса обессоливания, и величины коэффициента диффузии (см. уравнение (1.53) и его анализ в работе [123]). Поскольку два последних параметра процесса одинаковы для всех скважин, то очевидно, что эмпирическая закономерность в данном случае соответствует теоретически ожидаемой.

3. Концентрации неконсервативных компонентов (кальция, магния) коррелируются с концентрацией хлоридных ионов; при этом максимуму последней соответствуют наибольшие концентрации и кальция, и магния.

Сравнение концентрации кальция и магния в водах, вскрытых скв. *B*-2, с их концентрацией в водах, вскрытых скважинами *D*-57 и *Z*-53, показывает, что и кальций, и магний в какой-то мере диффузионно мигрируют в зону активного водообмена, что объяснят пониженную их концентрацию в водах скважины *B*-2.

Концентрация магния во всех случаях ниже его концентрации в нормальной морской воде, хотя она должна превышать последнюю примерно в два раза (если учесть степень концентрирования хлоридных ионов). Поскольку хлористый магний диффундирует в водной фазе медленнее хлористого натрия, то его дефицит не может быть следствием только диффузионного его выноса. Необходимо предположить, что магний интенсивно поглощается твердой карбонатной и некарбонатной фазами.

В отличие от магния, концентрация кальция почти во всех случаях превышает его концентрацию в нормальной морской воде. Степень превышения тем больше, чем выше концентрация хлоридных ионов. Однако это не означает, что кальций является продуктом испарительного концентрирования морской воды, так

как даже для выявленной максимальной концентрации хлоридных ионов (~55 г/л) справедливо неравенство

$$\frac{Ca_{проба}}{Ca_{морской\ воды}} \cdot \frac{Cl_{морской\ воды}}{Cl_{проба}} \gg 1,$$

если концентрация кальция превышает 1000 мг/л.

Следовательно, основная масса атомов кальция в водной фазе миоценовых осадков является результатом его массопередачи из твердой фазы, которая происходила возможно в обмен на магний. Вероятно, и в этом случае сказывается каталитическая роль хлоридных ионов.

4. В отличие от магния и кальция, концентрация йода в подземных водах коррелируется не с концентрацией хлоридных ионов, а с глубиной от поверхности земли: относительный максимум концентрации йода находится во всех трех скважинах на глубине около 400 м. С этой глубины йод диффузионно мигрирует вверх (скв. *B*-2) и вниз (скв. *D*-57 и *Z*-53). Связано ли это с литолого-фациальными особенностями этого интервала глубины или же с термодинамическими условиями перехода йода из твердой фазы в жидкую, на этой глубине судить по имеющимся данным не представляется возможным.

5. Сравнение данных по водам миоценовых отложений Предкарпатского прогиба и майкопских отложений Восточного Предкавказья показывает, что: а) те и другие воды являются седиментационными с аналогичным распределением в вертикальном разрезе солености и концентрации консервативных компонентов; б) магний вод в обоих случаях поглощается твердой фазой, причем этот процесс выражен более резко в Восточном Предкавказье, где магний предварительному концентрированию не подвергался, а температура подземных вод выше, чем в Предкарпатском прогибе; в) концентрация кальция в водах майкопских отложений существенно ниже, чем в миоценовых, а концентрация гидрокарбонатных ионов, наоборот, выше.

Таким образом, в составе подземных вод миоценовых отложений названного района можно различать компоненты, основная доля атомов которых генетически связана с захоронением вод осолоненных водоемов (хлор, натрий, магний), и компоненты, основная или значительная доля атомов которых связана с твердой фазой водовмещающих отложений (йод, кальций, гидрокарбонат-ионы, частично бром, литий) и переходит из последней в водную фазу при каталитическом влиянии хлоридных ионов. Геохимическая история этих вод принципиально не отличается от истории седиментационных вод майкопских отложений Предкавказья и кайнозойских бассейнов Японии и Сахалина. Однако она существенно отличается от геохимической истории поровых вод донных осадков Мексиканского залива, где на солевой состав погребенных нормальных морских вод накладывается влия-

ние солей, диффундирующих снизу вверх от кровли соляных залежей. Это влияние обнаруживается по характеру распределения солей в вертикальном разрезе донных осадков (преобладают вогнутые кривые), а также по абсолютной величине концентрации элементов, характерных для галогенных формаций.

Соленосные седиментационные бассейны

Распределение консервативных и неконсервативных компонентов состава надсолевых пластовых вод седиментационных бассейнов показано на рис. I. 15 и I. 16.

Надсолевые воды Ангаро-Ленского бассейна поинтервально не опробованы. По данным Е. В. Пиннекера [98], соленость этих вод варьирует от 3 до 276 г/л. Пределы колебания концентрации некоторых компонентов их состава сравнительно с внутрисолевыми и подсолевыми водами указаны в табл. III. 11.

Таблица III.11

Пределы варьирования концентрации (г/л) некоторых компонентов состава надсолевых, внутрисолевых и подсолевых вод Ангаро-Ленского бассейна

Воды	Cl		K		Mg		Ca		Br	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Надсолевые	1	165	0,001	2	0,03	2	0,4	7	0,006	0,8
Внутрисолевые	101	333	0,1	40	0,2	29	1	146	0,05	9
Подсолевые	148	263	0,9	18	0,1	17	4	109	0,4	7

Для этого бассейна характерна исключительная длительность континентальной стадии его развития при наличии зоны активного водообмена. Процессы массопереноса в такой открытой системе неизбежно должны были привести к освобождению карбонатных и терригенных надсолевых пород, а также вещества верхних слоев галогенных формаций от легкорастворимых компонентов, с одной стороны, и от изоморфных примесей, — с другой. Эту ситуацию отражают данные табл. III. 11: надсолевые воды резко обеднены (исключая хлор) всеми компонентами по сравнению с внутри- и подсолевыми водами.

По аналогии с Московским бассейном (см. рис. I. 15) можно принять, что кальций является продуктом массообмена с карбонатным веществом горных пород, залегающих в кровле соляных отложений. Калий и магний, необменно сорбируемые породами, генетически связаны, по-видимому, с веществом галогенных формаций.

Сравнение поровых вод донных осадков Мексиканского залива, перекрывающих галогенные отложения, с пластовыми водами надсолевых отложений седиментационных бассейнов указывает на принципиальную общность процессов, формирующих солевой состав тех и других вод. В их составе различаются компоненты, генетически связанные с веществом галогенных формаций, с одной стороны, и компоненты, генетически связанные с веществом надсолевых отложений, — с другой стороны. Однако различие в геологическом возрасте сравниваемых систем (краевые условия массопереноса в них идентичны) не могло не оказать своего влияния: оно проявляется в абсолютной величине концентраций элементов в водной фазе, резко пониженной во втором случае.

ПОДСОЛЕВЫЕ ВОДЫ

Эти воды, подобно надсолевым, имеют постоянный внешний источник хлоридных солей в виде галогенной формации, но в отличие от надсолевых вод для них не всегда можно указать внешние стоки. Однако это обстоятельство не исключает использования теории гидрогеохимических полей для выяснения геохимической эволюции подсолевых вод.

Строгой математической моделью процессов массопереноса в подсолевых толщах пород является уравнение (1.3). Если ограничиться изучением процессов массопереноса в вертикальном разрезе бассейна, то для предварительных оценок можно использовать уравнение (I.49), а для консервативных компонентов и уравнение (I.50). Это суждение основано на следующем.

1. В соленосных бассейнах градиенты температуры малы, поэтому термодиффузионные процессы в них не имеют геохимически значимых следствий [123].

Эффект бародиффузии количественно нужно оценивать во всех случаях, когда при установленной мощности подсолевых отложений теоретическое время выравнивания концентрации по механизму концентрационной диффузии существенно меньше времени, прошедшего с начала садки солей. Например, в Ангаро-Ленском бассейне * мощность подсолевой толщи пород не превышает, вероятно, 650—700 м. Учитывая низкую гидравлическую проницаемость и низкую эффективную пористость этих отложений, примем коэффициент диффузии хлористого натрия в водной фазе этих отложений минимальным, $D=1\cdot10^{-6}$ см²/сек; поправку на его увеличение под влиянием температуры вводить не будем.

Время выравнивания концентрации хлоридных солей по механизму концентрационной диффузии в водной фазе пород мощностью $h=700$ м будет иметь величину порядка

$$\tau \approx \frac{h^2}{D} \approx 150 \text{ млн. лет.}$$

* По этому бассейну имеется наибольшее число данных.

Отложение солей в этом бассейне началось в нижнем кембрии, т. е. более 540 млн. лет назад. Следовательно, бародиффузия должна оказать заметное влияние на распределение растворенных хлоридных солей в вертикальном разрезе подсолевой толщи пород. Если это так, то концентрация этих солей должна увеличиваться сверху вниз по вогнутой кривой, аналитическим выражением которой является уравнение (II.4). В строгом соответствии с этим уравнением изменяется концентрация хлористого натрия в водной фазе доморсовских отложений Московской синеклизы [123]. Соответствующая кривая показана на рис. III.4.

Выясним как изменяется концентрация хлоридных ионов в подсолевой толще Ангаро-Ленского бассейна. Примем при этом во внимание, что поинтервальное опробование глубоких вод подсолевых отложений представляет большие технические трудности. Вероятно, по этой причине ни одна из скважин, вскрывающих подсолевые отложения в этом бассейне, не была опробована более чем в двух интервалах глубины. Учитывая это, тенденцию в изменении содержания хлоридных ионов с глубиной установим по всей совокупности имеющихся данных методами математической статистики. С этой целью составим график, осями координат которого являются глубина отбора пробы ниже подошвы каменной соли и концентрация хлоридных ионов (рис. III.4). На рис. III.4 показано снижение концентрации хлоридных ионов с глубиной, несмотря на существенное рассеяние точек. Коэффициент корреляции концентрации хлоридных ионов с глубиной ниже подошвы каменной соли равен —0,53, а корреляция статистически значима.

Концентрация хлоридных ионов непосредственно ниже соляной залежи равна 277 г/л (Парфеновская скв. 3) и 262,7 г/л (Осинская скв. 9). Концентрация их у кровли фундамента равна 203,2 г/л (Парфеновская скв. 1), 190,4 г/л (Осинская скв. 4), 203,1 г/л (Тулунская скв. 1) и 237,8 г/л (Тыретская скв. 9), т. е. существенно ниже, чем под подошвой каменной соли. Все остальные точки, за исключением точек для тыретских скважин (соединены линией «в»), располагаются левее линии «б», соединяющей названные выше точки для парфеновских скважин 1 и 3. Линия регрессии хлора по глубине (рис. III.4) указывает на снижение концентрации хлоридных ионов с глубиной и имеет наклон, противоположный наклону кривой для Московского бассейна. Все это означает, что бародиффузия не оказывает видимого влияния на распределение хлоридных солей в вертикальном разрезе подсолевой толщи Ангаро-Ленского бассейна.

2. В относительно слабопроницаемых отложениях (коэффициент фильтрации менее 1 м/сутки) вертикальные фильтрационные потоки, возникающие под влиянием градиента плотности водной фазы отложений, маловероятны. Теоретическое доказательство этого положения дано в работе [123]. Это означает, что

в уравнении (I.3) конвективным членом $v_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z}$ можно, как правило, пренебречь, так как проницаемость подсолевых отложений всегда очень низка.

В работе [34] высказывается предположение, что подсолевые рассолы Ангаро-Ленского бассейна представляют собой маточные метаморфизованные рассолы усольского времени, которые

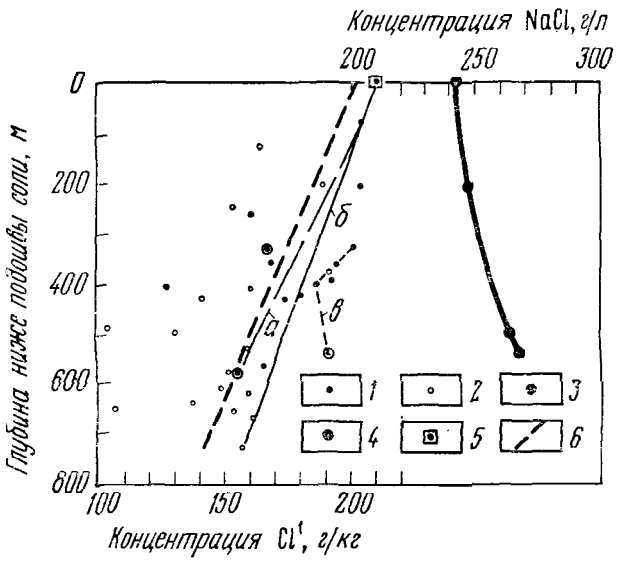


Рис. III.4. Изменение концентрации хлоридных ионов в водной фазе подсолевой толщи Ангаро-Ленского бассейна: *а* — Осинская площадь; *б* — Парфеновская площадь; *в* — Тыретская площадь.

1 — данные Е. В. Пиннекера [98]; *2* — данные М. Г. Валяшко и др. [34]; *3* — данные по Московскому бассейну [123]; *4* — кровля фундамента; *5* — подошва отложений каменной соли; *6* — линия регрессии концентрации хлора по глубине ниже подошвы каменной соли

опустились в подсолевые отложения по механизму струйного гравитационного перетекания рассолов. Предположим, что эта гипотеза справедлива и сформулируем логические следствия из нее, учитывая, что солеродные бассейны усольского времени существовали более 540 млн. лет назад. Последнее число означает, что при любой минимальной проницаемости подсолевых отложений (в настоящее время минимальная поровая или трещинная проницаемость подсолевых отложений равна 3—6 миллидарси [98]) маточные рассолы должны опуститься до фундамента и полностью заполнить подсолевые отложения. Концентрация хлоридных ионов в водной фазе подсолевых отложений должна увеличиваться сверху вниз по прямой линии (предполагаем, что

диффузионные процессы никакого влияния не оказывают), а отношение концентрации любого консервативного компонента состава рассолов к концентрации хлоридных ионов должно быть постоянным во всем разрезе подсолевой толщи. Эти выводы непосредственно следуют из экспериментальных данных М. Г. Валяшко, А. И. Поливановой и др. [34], которые привлекаются ими для доказательства струйного перетекания рассолов в подсолевых отложениях. Так, по данным работы [34], прямолинейное распределение концентрации хлоридных ионов в песчаной колонке длиной 4 м установилось через 17 суток после начала опыта (рис. III.5). В период 17—49 суток после начала опыта концентрация этих ионов во времени не менялась и линейно увеличивалась сверху вниз от 50 до 112 г/кг. Следовательно, в поле силы тяжести Земли стационарное распределение концентрации в невысоких колонках описывается уравнением прямой линии. Приблизительно таким же должно быть распределение хлоридных ионов в подсолевой толще Ангаро-Ленского бассейна, если здесь имело место гравитационное перераспределение рассолов. В действительности концентрация хлоридных ионов с глубиной уменьшается. Это означает, что первое логическое следствие гипотезы, обоснованное экспериментально, не подтверждается.

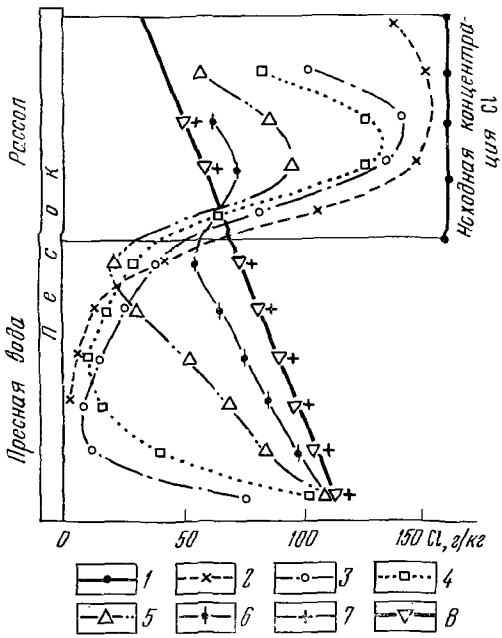


Рис. III.5. Изменение концентрации растворов во времени в трубе высотой 4 м, заполненной песком [34].

Перед началом опыта песок в верхней половине трубы был насыщен рассолом с концентрацией хлора 156 г/кг, а в нижней — пресной водой. Время от начала опыта: *1* — 0 час; *2* — 5 час; *3* — 10 час; *4* — 12 час; *5* — 16 час; *6* — 21 час; *7* — 17 сут; *8* — 49 сут

По числовой величине [34] в исходном рассоле и во всех опробованных точках колонны соотношения Br/Cl, I/Cl и Mg/Cl через 180 суток после начала опыта очень близки. Это означает, что струйное перетекание не сопровождается дифференциацией компонентов их состава. В подсолевых отложениях Ангаро-Ленского бассейна эта дифференциация выражена достаточно четко. Например, в рассолах, вскрываемых Осинской скв. 9 непосредственно под каменной солью, отношения $\frac{Cl}{Br}=7{,}1$ и $\frac{Cl}{Mg}=28{,}9$, а на

контакте с фундаментом 4,96 и 67 соответственно. Такая же картина наблюдается и по другим скважинам. Таким образом и второе логическое следствие гипотезы, также обоснованное экспериментально, не подтверждается. Следовательно, гипотеза о струйном перетекании рассолов солеродных водоемов усольского времени, как причина формирования рассолов подсолевой толщи Ангаро-Ленского бассейна, противоречит реальной гидрогеохимической структуре этой толщи и в дальнейшем не может быть принята во внимание.

Это позволяет пренебречь конвективным членом уравнения (I.3) при изучении процессов массопереноса в вертикальном разрезе подсолевой толщи. Из рис. III.4 следует, что концентрация основного консервативного компонента подсолевых рассолов, хлоридных ионов, уменьшается сверху вниз. Это означает, что в данном направлении должен происходить молекулярный перенос хлоридных солей. Если последний изучать на основе уравнения (I.50), то окажется, что за время, прошедшее с начала формирования солевых отложений (оно началось более 540 млн. лет назад), концентрация хлоридных солей в водной фазе подсолевых отложений успеет диффузионно выравняться и должна быть распределена так же, как в подсолевой толще Московского бассейна (см. рис. III.4).

В действительности этого не наблюдается. Следовательно, уравнение (I.50) недостаточно точно описывает процессы массопереноса, происходящие в подсолевой толще. Обращаясь снова к уравнению (I.3) и к его решениям при различных краевых условиях, находим, что вероятной причиной указанного несоответствия наблюдаемого и теоретического распределения хлоридных ионов в подсолевой толще может быть только наличие подсолевых латеральных потоков подземных вод. В этом случае физическую сущность процессов переноса хлоридных солей характеризуют в самом первом приближении седьмой тип гидрогеохимических полей. Понятно, что направление вертикальной оси координат будет противоположным указанному на рис. I.7.

Исходя из состава подсолевых рассолов и, в частности, из числовых значений концентрации консервативных и неконсервативных его компонентов и их распределения в вертикальном разрезе подсолевой толщи (табл. III.12), можно высказать предположение, что состав рассолов является результатом геологически длительных процессов массопереноса в водной фазе подсолевой толщи пород и процессов массопередачи между твердой и жидкой фазами последних.

В составе рассолов имеются компоненты, указывающие на генетическую их связь с эвапоритами. Это не только высокая концентрация хлоридных ионов, но и содержание в рассолах магния, который в таких концентрациях может быть только следствием испарительного концентрирования морской воды. В Ангаро-Ленском бассейне основная масса атомов брома и калия, вероят-

Таблица III.12

Химический состав подсолевых рассолов (г/л)

Скважина	Глубина опробования, м	NH_4	K	Na	Mg	Ca	Cl	Br	I	SO_4	HCO_3	Σ ионов
Ангаро-Ленский бассейн, Парфеновская площадь*												
3	1805—1818	—	21,2	5,7	21,6	101,7	277,0	6,6	0	0,06	0,3	434,1
1	2325—2426	0,09	3,62	69,22	8,08	47,55	203,16	4,17	0,008	0,017	—	336,6
Ангаро-Ленский бассейн, Тыретская площадь**												
4	2160—2180	—	3,51	3,68	14,6	84,16	248,5	6,9	0,027	0,14	—	394,1
1	2183—2203	—	2,9	23,6	16,7	88,4	245,0	4,9	—	0,1	0	381,9
11	2200—2220	0,200	3,93	8,086	18,06	99,05	240,7	6,78	0,013	0,231	0,892	377,9
9	2349—2368	—	3,6	59,3	10,6	64,6	237,8	4,98	0,001	0,1	—	380,98
Днепровский бассейн, Изюмский район***												
2-Р	1293—1377	—	62,1		3,58	16,89	135,6	0,059	0,018	0,46	0,031	218,6
2-Р	1593—1611	0,113	66,9		2,71	12,68	133,0	0,322	0,006	0,52	0,009	215,9
2-Р	1753—2000	0,048	68,0		2,16	8,16	125,0	0,185	0,002	0,61	0,074	204,0

* Подошва каменной соли на глубине 1805 м (скв. 3); данные из работы [98].
** Подошва каменной соли на глубине 1804 м (скв. 9); данные из работы [98].
*** Подошва каменной соли пермского возраста на глубине 581 м; ниже (581—698 м) — толща ангидритов также пермского возраста.

но, также является результатом испарительного концентрирования морской воды. Однако аммоний, кальций и йод, как элементы, чуждые бассейнам галогенеза, имеют иное происхождение. Они, подобно внутри- и надсолевым водам, появляются в подсолевых рассолах вследствие процессов массопередачи в системе водная фаза⇄твердая фаза подсолевых отложений при значительной каталитической роли хлоридных ионов.

Выводы

На основе краткого рассмотрения приведенной выше информации можно сделать следующие выводы относительно геохимической эволюции подземных вод соленосных бассейнов.

1. Независимо от условий залегания подземных вод (надсолевые, внутрисолевые, подсолевые воды) в их составе отчетливо различаются компоненты, генетически связанные с эвапоритовыми формациями, и компоненты, генетически связанные с веществом водовмещающих осадочных отложений. В этом отношении они подобны седиментационным водам морского генезиса, также имеющим гетерогенный состав.

2. В системе водная фаза⇄твердая фаза водовмещающих осадочных отложений соленосных седиментационных бассейнов процессы массопередачи идут, как правило, по внутридиффузионной кинетике, причем хлоридные ионы играют роль активного катализатора этих процессов.

3. Гидрогеохимическая структура соленосных седиментационных бассейнов формируется при очень значительной, иногда определяющей роли процессов молекулярного массопереноса в водной фазе бассейнов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Континуальные свойства подземной гидросферы позволяют рассматривать наблюдаемое распределение концентрации любого вещества в подземных водах как физическое поле и называть его гидрогеохимическим полем данного вещества. В этом поле концентрация является функцией пространственных координат и времени.

Гидрогеохимические поля реальных седиментационных бассейнов представляют собой геологические явления, свойства которых, несмотря на их изменчивость в пространстве и времени, могут быть изучены методами точных наук. Математической моделью этих полей является дифференциальное уравнение конвективно-диффузионного массопереноса в подземной гидросфере.

Решения этого уравнения при краевых условиях, свойственных реальным бассейнам подземных вод, составляют основу теории гидрогеохимических полей, которая изложена в первой части работы.

Анализ эмпирических гидрогеохимических данных методами этой теории показал, что: а) наблюдаемая гидрогеохимическая структура реальных седиментационных бассейнов является следствием геологически длительных процессов массопереноса в водной фазе бассейнов, с одной стороны, и процессов массопередачи между водной и твердой фазами горных пород, — с другой; б) геохимическая история консервативных и неконсервативных компонентов состава подземных вод различна, вследствие чего подземные воды по своему составу всегда представляют собой гетерогенные образования.

Основной консервативный компонент состава минерализованных подземных вод, хлоридные ионы, является либо ископаемым (седиментационные воды донных морских осадков или солеродных водоемов), либо формируется за счет внешних источников (галогенные формации). По распределению хлоридных ионов в вертикальном разрезе бассейнов можно однозначно решить вопрос об их генезисе.

Неконсервативные компоненты состава подземных вод в зависимости от генезиса основной массы их атомов могут быть: а) ископаемыми (магний, бром, бор и др.); б) результатом массопере-

дачи из твердой фазы в жидкую (йод, кальций, аммоний, бром, бор и др.).

В зависимости от интенсивности термодинамических параметров (главным образом температуры) отдельные компоненты состава подземных вод то десорбируются, то десорбируются кристаллической решеткой твердой фазы (кальций, литий и др.). Необменно сорбируется в исследованных обстановках магний, а только десорбируются йод, аммоний и другие элементы.

Основное значение для геохимической истории неконсервативных компонентов состава подземных вод имеют процессы массопередачи, идущие по внутридиффузионной кинетике. Их скорость в значительной мере зависит от температуры и каталитической роли хлоридных ионов, а количественные проявления от дисперсности твердой фазы.

Ископаемые консервативные и неконсервативные компоненты состава подземных вод в несоленосных бассейнах могут сохраняться, как правило, в бассейнах, осадочные чехлы которых слагаются отложениями, не древнее кайнозойских.

Выполненные исследования указывают на высокую эффективность теории гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов в решении вопросов формирования химического состава подземных вод, а также на плодотворность использования методов термодинамики и физико-химической гидродинамики в региональных гидрогеохимических исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаларов М. С., Бродская Е. А. Гидрогеохимическая характеристика водных масс и иловых растворов Южного Каспия.— В кн.: К гидрохимии и геохимии осадочной толщи Азербайджана. Л., «Недра», 1970, с. 10—19.

2. Амаглобели И. П. Особенности гидравлики движения воды через узкие поры (трещины). — В кн.: «Фильтрация в трещиноватых скальных основаниях». Л., «Энергия», 1970, вып. 48, с. 3—15.

3. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М., «Мир», 1966, с. 188.

4. Андрусов Н. И. К вопросу о происхождении и залегании нефти. «Тр. Бакинского отд. Русского техн. об-ва», 1908, вып. 1—2, с. 1—26.

5. Анисимов Л. А., Кисельгоф С. М. Условия залегания и химический состав седиментационных рассолов соленосных толщ Прикаспийской впадины.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 202, № 4, с. 932—934.

6. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. Перев. с англ. Л., «Химия», 1971, 224 с.

7. Балашов Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн. М., Изд-во АН СССР, 1960, 280 с.

8. Бельтюков Г. В. К гидрогеохимии седиментационных рассолов соляных месторождений.— «Геохимия», 1970, № 9, с. 1131—1135.

9. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964, 604 с.

10. Биикжальская сверхглубокая скважина СГ-2 (материалы исследований). Труды ВНИГРИ. Сб. 1. Л., 1971, 97 с.

11. Богомолов Г. В., Лупинович Ю. И., Кислик В. З. О природе рассолов в калийных горизонтах Старобинского месторождения.— «Докл. АН БССР», 1968, т. 12, № 4, с. 370—372.

12. Бойко Т. Ф. Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М., «Наука», 1969, 120 с.

13. Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия.— «Докл. АН СССР», 1940, т. 27, № 6, с. 579—581.

14. Бруевич С. В. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. М.—Свердловск, Гидрометеоиздат, 1944, с. 30.

15. Бруевич С. В. Соленость грунтовых растворов Каспийского моря.— «Докл. АН СССР», 1946, т. 54, № 3, с. 239—242.

16. Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. — «Гидрохимические материалы», 1947, т. 13, с. 129—186.

17. Бруевич С. В. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря.— «Докл. АН СССР», 1952, т. 84, № 3, с. 247—249.

18. Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. К химии осадков Берингова моря.— «Тр. Ин-та океанологии АН СССР», 1958, т. 26, с. 8—108.

19. Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. К химии осадков Северо-Западной части Тихого океана.— «Тр. Ин-та океанологии АН СССР», 1960, т. 42, с. 63—88.

20. Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956, 228 с.

21. Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. В кн.: «Химия земной коры», т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 253—277.

22. Веригин Н. Н., Шержуков Б. С. Диффузия и массообмен при фильтрации жидкостей в пористых средах.— В кн.: Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М., «Наука», 1969, с. 237—277.

23. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Том IV. Кн. вторая. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 652.
24. Виар Ж. Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах. М., «Наука», 1971, 19 с.
25. Виноградов А. П. Йод в морских илах. О происхождении йод-бромных вод нефтеносных районов. — «Тр. Биогеохимич. лаборатории АН СССР» М.—Л., 1939, т. V, с. 19—32.
26. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 216 с.
27. Власова Л. С., Сойфер В. Н. Оценка масштабов диффузионного обмена изотопного состава природных вод на основе изучения диффузионных параметров горных пород.— В кн.: Новые методы и аппаратура ядерной геофизики и геохимии. М., 1970, с. 247—254.
28. Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири. Л., Гостоптехиздат, 1960. 460 с. Авт.: Торгованова В. Б., Дуброва Н. В., Кругликов Н. М., Лозовский М. Р., Помарнацкий М. А.
29. Галаховская Т. В. Распределение бора, лития, стронция и брома в процессе испарения морской воды.— В кн.: Физико-химические исследования солей и рассолов. Л., «Химия», 1967, с. 84—107.
30. Гегузин Я. Е. Очерки о диффузии в кристаллах. М., «Наука», 1970, 180 с.
31. Геологическое развитие Японских островов. Ред. М. Масао, Г. Масао, Ф. Мицио. М., «Мир», 1968, 718 с.
32. Геология и минеральные ресурсы Японии. М., Изд-во иностр. лит., 1961, 288 с.
33. Геология нефти. Справочник. Том 2. Кн.7 — Нефтяные месторождения СССР. М., «Недра», 1968, 763 с.
34. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965, 160 с. Авт.: Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К., Меттих Б. И., Власова Н. К.
35. Гидрогеология СССР. Том 1. М., «Недра», 1966, 424 с.
36. Гидрогеология СССР. Том 24. М., «Недра», 1972, 344 с.
37. Гольдберг Э. Д. Геохимия моря. — В кн.: Геохимия литогенеза. Изд-во иностр. лит., М., 1963, с. 431—459.
38. Горшкова Т. И. Химический состав грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива.— «Труды ВНИРО», 1955, т. 31, вып. 1, с. 123—144.
39. Горшкова Т. И. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря.— «Докл. АН СССР», 1957, т. 113, № 4, с. 863—865.
40. Горшкова Т. И. Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива. — В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука», 1970, с. 67—68.
41. Гофман Э. Динамическая биохимия. М., «Медицина», 1971, 311 с.
42. Гурский Ю. Н. Геохимия бора и йода при диагенезе современных морских отложений. — В сб. «Проблемы Мирового океана», М., МГУ, 1970, с. 126—134.
43. Данильченко П. Т., Чигирин Н. И. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море.— «Тр. Особой зоологической лабор. и Севастопольской биолог. станции АН СССР», 1926, серия II, вып. 10, с. 141—191.
44. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967, 300 с.
45. Дзенс-Литовский А. И., Васильев В. А., Гаркави М. Ю. Донные солевые отложения и погребенные межкристальные растворы Кара-Богаз-Гола как сырьевая база галургической промышленности.— В сб.: «Проблемы комплексного использования минеральных богатств Кара-Богаз-Гола». Ашхабад, Изд-во АН Туркм. ССР, 1959, с. 143—169.
46. Дзенс-Литовский А. И., Шлендова Т. К. Гидрогеологическая изученность Верхнекамского месторождения.— «Тр. ВНИИГалургии», вып. 53. Л., «Недра», 1967, с. 3—10.
47. Емельянов Е. М., Чумаков В. Д. Некоторые данные по изучению иловых вод Мраморного и Средиземного морей. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 143, № 3, с. 701—704.

48. Жеребцова И. К., Волкова Н. Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера. «Геохимия», 1966, № 7, с. 832—845.

49. Зайцева Е. Д. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Берингова моря.— «Докл. АН СССР», 1955, т. 99, № 2, с. 289—291.

50. Зайцева Е. Д. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых осадках северо-восточной части Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 51—71.

51. Зарецкий Ю. К. Теория консолидации грунтов. М., «Наука», 1967, 270 с.

52. Затенацкая Н. П. Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. М., Изд-во АН СССР, 1963, 140 с.

53. Затенацкая Н. П. Экспериментальные данные по диффузии солей в глинистых породах.— В кн.: «Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага». М., «Наука», 1965, с. 143—159.

54. Зверев В. П. Гидрогеохимические исследования системы гипсы — подземные воды. М., «Наука», 1967, 100 с.

55. Здановский А. Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции.— «Тр. ВНИИГалургии», 1956, вып. 33, с. 219.

56. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д. Элементы прикладной математики. М., «Наука», 1965, 617 с.

57. Зимаков Б. М. Газоносность. В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М., «Недра», 1965, т. 3, с. 210—230.

58. Злочевская Р. И. Связанная вода в глинистых грунтах. Изд-во МГУ, 1969, 176 с.

59. Иванов А. А., Левицкий Ю. Ф. Геология галогенных отложений (формаций) СССР. М., Госгеолтехиздат, 1960, 422 с.

60. Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод.— «Докл. АН СССР», 1944, т. 45, № 3, с. 133—136.

61. Инженерно-геологические особенности хвалынских глинистых пород в связи с условиями их формирования. М., Изд-во АН СССР, 1956, 152 с. Авт.: Приклонский В. А., Горькова И. М., Окнина Н. А., Реутова Н. С., Чепик В. Ф.

62. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М., «Энергия», 1969, 440 с.

62а. Калинин Д. В., Овчинникова О. Н. Каталитическое действие раствора NaCl на скорость реакции синтеза геденбергита.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 5, с. 1220—1222.

63. Карнов Л. Д. Мощность зоны пресных вод как один из критериев прогноза нефтегазоносности на Северном Сахалине.— «Геология нефти и газа» 1970, № 8, с. 37—38.

64. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971, 784 с.

65. Киссин И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. М., «Наука», 1964, 239 с.

66. Киссин И. Г., Пахомов С. И. Об основных направлениях метаморфизации подземных вод под влиянием высоких температур (по экспериментальным данным). Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 12, с. 74—89.

67. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., «Химия», 1970, 336 с.

68. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М., «Мир», 1966, 310 с.

69. Колодий В. В. О химической характеристике подземных вод мезозойских отложений Керки-Дага.— В кн.: Вопросы геологии, бурения и разработки нефтяных месторождений Туркмении. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 3—5.

70. Корценштейн В. Н. Гидрогеология Газлинского газового месторождения и прилегающих к нему районов.— В кн.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. М., Госгеолтехиздат, 1962, с. 3—143.

71. Корценштейн В. Н. Гидрогеология нефтегазовых месторождений и разведочных площадей Южного Мангышлака и сопредельных районов Устюрта М., «Недра», 1972, 352 с.

72. Костяной М. Г. Исследование распределения характерных форм влагосодержания в донных отложениях океана.— В кн.: Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 134—145.

73. Кравцов А. И. Геологические условия газоносности угольных, рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых. М., «Недра», 1968, 332 с.

74. Крамбейн У., Грейбилл Ф. Статистические модели в геологии. М., «Мир», 1969, 398 с.

75. Красинцева В. В., Шишкина О. В. К вопросу о распределении бора в морских осадках.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 128, № 4, с. 815—817.

76. Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. М., «Наука», 1968, 196 с.

76а. Крисс А. Е. Морская микробиология (глубоководная). М., Изд-во АН СССР, 1959, 454 с.

77. Кудельский А. В., Козлов М. Ф. Геохимия, формирование и распространение йодо-бромных вод. Минск, «Наука и техника», 1970, 144 с.

78. Ланда Е. М., Дадашева Б. Ш., Башкирова А. А. Новые данные по гидрохимии нефтяных месторождений северного Дагестана.— «Геология нефти и газа», 1968, № 9, с. 51—55.

79. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959, 700 с.

80. Ломтадзе В. Д. Результаты исследования воды, отжатой из глинистых отложений различной степени их литификации.— «Изв. вузов, Геология и разведка», 1959, № 9, с. 96—107.

81. Лыков А. В. Теория сушки. М., «Энергия», 1968, 472 с.

82. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967, 600 с.

83. Маврицкий Б. Ф. Некоторые вопросы формирования термальных вод и перспективы их использования.— «Советская геология», 1967, № 11, с. 134—148.

84. Маврицкий Б. Ф. Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР. М., «Наука», 1971, 242 с.

85. Мангейм Ф. Т. Распределение солей в интерстициальных водах в кернах скважин на дне Атлантического океана в районе Флориды.— В кн. 2-й Международный океанограф. конгресс (тезисы докладов). М., «Наука», 1966, с. 260—261.

86. Мельникова М. К., Прохоров В. М. О диффузии катионов в воздушно-сухой почве.— «Коллоидный журнал», 1965, т. XXVII, № 3, с. 406—411.

87. Морозов Н. П. Литий и рубидий в водах внутренних морей.— «Океанология», 1968, т. 8, вып. 4, с. 612—615.

88. Мухин Ю. В. Основные результаты глубинных гидрогеологических исследований в Среднерусском седиментационном бассейне в связи с оценкой перспектив его газонефтеносиости.— В кн.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза, кн. 3-я. Труды ВНИИГаз, вып. 33/41, М., 1970, с. 157—295.

89. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960, 432 с.

90. Николаева И. В., Симонова В. И., Сенин Ю. М. Распределение бора в современных аутигенных силикатах.— В сб.: Глаукониит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 112—123.

91. Огильви Н. А. Некоторые вопросы теории гидрогеохимических полей.— В сб.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, № 18. М., Госгеолтехиздат, 1959, с. 3—24.

92. Огильви Н. А. Вопросы теории геотермических полей в приложении к геотермическим методам разведки подземных вод. В сб.: Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли. М., Изд-во АН СССР, 1969, т. 1, с. 53—85.

93. Озол А. А. Особенности геохимии бора и условия его локализации в галогенных отложениях.— «Труды геол. ин-та». Казань, 1968, вып. 24, с. 70—74.

94. Окнина Н. А. Процессы диффузии и диффузионного выщелачивания солей в глинистых и мелоподобных породах. — В сб.: Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 205—215.

95. Остроумов Э. А., Волков И. И. Геохимическое поведение серы в донных отложениях Тихого океана.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», 1967, т. 83, с. 68—82.

96. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., «Мир», 1971, 250 с.

97. Пиннекер Е. В. Предельно насыщенные рассолы.— «Советская геология», 1964, № 8, с. 144—148.

98. Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966, 332 с.

99. Померанцев А. А. Курс лекций по теории тепломассообмена. М., «Высшая школа», 1965, 350 с.

100. Посохов Е. В. Теория метаморфизации природных вод и генезиса глубинных рассолов хлор-кальциевого типа.— «Труды Новочеркасского политехн. ин-та», 1962, т. 128, т. 128, с. 43—84.

101. Потылицын А. Состав вод, сопровождающих нефть и выбрасываемых грязевыми сопками.— «Журн. Русского физ.-хим. об-ва», 1883, т. XV, вып. 6. отдел первый, с. 388—401.

102. Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960, с. 330—334.

103. Пушкина З. В. Поровые воды глинистых пород и их изменения по разрезу.— В кн.: Постседиментационные изменения четвертичных и глинистых отложений Бакинского архипелага. М., «Наука», 1965, с. 160—203.

104. Пушкина З. В. Медь, кобальт, ванадий, молибден, цинк в морской и иловой водах кальдеры вулкана Санторин (Эгейское море).— «Литолог. и полезн. ископ.», 1968, № 6, с. 38—42.

105. Ратновский И. И. Стратиграфия палеогеновых и неогеновых отложений Сахалина. Л., «Недра», 1969, 327 с.

106. Ромм Е. С. Некоторые особенности фильтрации в трещиноватых скальных породах.— В кн.: Фильтрация в трещиноватых скальных основаниях. Л., «Энергия», 1970, с. 53—64.

107. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры.— «Геохимия», 1967, № 11, с. 1285—1309.

108. Россинский К. М., Кравцова М. П. Коэффициент теплопереноса в малопроточных водоемах в период летнего нагрева.— «Вопросы инж. гидрологии». Л., Гидрометеоиздат, 1969, с. 205—220.

109. Сараева Г. Д., Ханин А. А. Структура порового пространства и фильтрующие свойства пород — коллекторов газа и нефти равнинного Дагестана.— «Геология нефти и газа», 1970, № 11, с. 37—39.

110. Сергеев Е. М. Литология и инженерная геология.— В сб.: «Состояние и задачи советской литологии». М., «Наука», 1970, с. 189—199.

111. Сероводород в осадках берегового склона северо-западной части Тихого океана. Розанов А. Г., Волков И. И., Жабина Н. Н., Ягодинская Т. А.— «Геохимия», 1971, № 5, с. 543—550.

112. Сирык И. М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор (Южный Сахалин). М., «Наука», 1968. 246 с.

113. Славянова Л. В., Галицын М. С. Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. М., «Недра», 1970, 172 с.

114. Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах.— В сб.: Гидрогеохимические материалы. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 5—55.

115. Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Империал, Южная Калифорния? Бюлл. МОИП, отдел. геол., 1967, т. XII, № 3, с. 87—94.

116. Смирнов С. И. Геохимическая история седиментационных вод морского генезиса.— «Советская геология», 1968, № 11, с. 96—111.
117. Смирнов С. И. О структуре и природе гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов.— «Советская геология», 1969, № 9, с. 48—61.
118. Смирнов С. И. О генезисе минеральных вод Мацесты. «Бюлл. МОИП, отдел. геол.», 1969, т. 44, № 4, с. 119—124.
119. Смирнов С. И. О генетических типах гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов. «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, № 1, с. 183—186.
120. Смирнов С. И. Региональная динамика подземных вод и гидрогеохимическая структура седиментационных бассейнов.— «Советская геология», 1970, № 12, с. 69—82.
121. Смирнов С. И. О механизме формирования гидрогеохимической структуры Московского артезианского бассейна.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, Труды ВСЕГИНГЕО, вып. 41, М., 1971, с. 75—82.
122. Смирнов С. И. Парагенезис рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями.— В сб.: «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», Труды ВСЕГИНГЕО, № 21, М., «Недра», 1971, с. 12—36.
123. Смирнов С. И. Происхождение соленосности подземных вод седиментационных бассейнов. Анализ проблемы методами термодинамики и физико-химической гидродинамики. М., «Недра», 1971, 216 с.
124. Смирнов С. И. Процессы массопереноса в подземной гидросфере и их геохимическое значение. Международные высшие гидрологические курсы ЮНЕСКО при Московском государственном университете. 3-я сессия, цикл лекций «Геохимия подземных вод», М., издание МГУ, 1971, с. 27—57.
125. Сорокин Ю. И. Экспериментальные данные о скорости окисления сероводорода в Черном море.— «Океанология», 1971, т. XI, вып. 3, с. 423—431.
126. Стрепетов В. П. О механизме образования рассолоносных пластов-коллекторов в соленосных толщах.— В сб.: Вопросы формирования и использования ресурсов подземных промышленных и термальных вод, Труды ВСЕГИНГЕО, вып. 27, М., 1970, с. 139—156.
127. Сохранский В. Б. Исследование проницаемости горных пород в условиях неравномерного сжатия.— «Газовое дело», 1970, № 8, с. 8—12.
128. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд-во АН СССР, 1962, 148 с.
129. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1962, 248 с.
130. Тагеева Н. В. Геохимия образования некоторых эвапоритов.— В сб.: Физические и химические процессы и фации. М., «Наука», 1968, с. 154—164.
131. Таке Ф. Палеотемпературы. «Наука и жизнь», 1971, № 3, с. 130—134.
132. Тафт У. Х. Физико-химия карбонатообразования. В кн.: Карбонатные породы, т. 2. М., «Мир», 1971, с. 112—122.
133. Толстой М. П. О подземных водах морского происхождения.— «Труды Лаборат. гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 16, с. 78—81.
134. Трепнел Б. Хемосорбция. М., Изд-во иностр. лит., 1958, 328 с.
135. Уинтертон Р. Ван-дер-ваальсовы силы.— «Успехи физических наук», 1971, т. 105, вып. 2, с. 307—320.
136. Уэйл П. К. Кинетика растворения кальцита.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 137—157.
137. Файф У. С., Ферхуген Дм. Кинетика метаморфических реакций. В сб. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., Изд-во иностр. лит., 1962, с. 91—177.
138. Фрэнкс Р. Математическое моделирование в химической технологии М., «Химия», 1971, 272 с.
139. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967, с. 544.
140. Ханин А. А. Остаточная вода в коллекторах нефти и газа. М., Гостоптехиздат, 1963, 208 с.
141. Хардер Г. Геохимия бора. Перев. с англ., «Недра», 1965, с. 136.
142. Харичков К. В. К химии нефтеобразовательных процессов. Журн. Русского физ.-хим. об-ва, 1897, т. XXIX, вып. 3, 151 с.

143. Хасанов А. С., Салтейская Э. Я. Промышленные рассолы юго-западного Узбекистана.— В сб.: Гидрогеология и инженерная геология аридной зоны СССР.Ташкент, «ФАН», 1969, с. 102—107.

144. Хведчук И. И. Исследование трещиноватости палеогеновых и неогеновых отложений некоторых районов Южного Сахалина в связи с их коллекторскими свойствами.— В сб.: Исследов. по проблеме трещинных коллекторов нефти и газа. Л., «Недра», 1970, с. 215—220.

145. Чайников В. И., Карасев В. Е., Крайников Г. А. Распределение лития в грунтовых водах осадков Тихого океана. «Докл. АН СССР», 1967, т. 176, № 2, с. 432—433.

146. Челищев Н. Ф. Ионнообменные свойства породообразующих алюмосиликатов.— В сб.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., «Наука», 1970, с. 9—30.

147. Шишкина О. В. К определению интенсивности обмена химическими элементами на границе раздела придонные воды — морские осадки.— В сб.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука», 1966, с. 26—34.

148. Шишкина О. В., Павлова А. Г., Быкова В. С. Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М., «Наука», 1969, с. 120.

149. Штернина Е. Б., Фролова Е. В. Растворимость кальцита в присутствии CO_2 и NaCl. Изв. сектора физ.-хим. анализа Института общей и неорг. химии АН СССР, 1952, т. 21, с. 271—287.

150. Штильмарк В. В. Краткий очерк гидрогеохимических полей минеральных вод Европейской части СССР.— «Сб. трудов Горьковского физико-терапевтического ин-та», 1938, вып. 2, с. 63—77.

151. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968, 236 с.

152. Эль-Кики М. Ф. Подземные воды нефтяного месторождения Белаим на восточном берегу Суэцкого залива. «Изв. вузов, Геология и разведка», 1964, № 10, с. 115—122.

153. Яншин А. Л. Тектоническое строение Евразии.— «Геотектоника», 1965, № 5, с. 7—35.

154. Althaus E., Johannes W. Experimental metamorphism of NaCl-bearing aqueous solutions by reaction with silicates. Amer. J. Science, 1969, v. 267, N 1, c. 87—98.

155. Angino E. A. Selective element recovery from oil field brines. «Water Resources Res.», 1970, v. 6, N 5, c. 1501—1504.

156. Anikouchine W. A. Dissolved chemical substances in compacting marine sediments. J. Geophys. Res., 1967, v. 72, N 2, c. 505—509.

157. Back W., Hanshaw B. B. Geol. Surv. Prof. Paper 700—A, Wash, 1970, c. 131—132.

158. Bailey E. H., Snavely P. D., White D. E. Chemical analysis of brines and crude oil, Cymric field, Kern county, California. US Geol. Surv. Prof. Paper 424—D, Wash., 1961, c. 306—309.

159. Bennett J. H. On iodine abundances in deep—sediments. J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 6, c. 2302—2303.

160. Berner R. A. Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. «Marine Geology», 1964, v. 1, N 2, c. 117—140.

161. Berner R. A. Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments. Amer. J. Science, 1966, v. 264, N 1, c. 1—36.

162. Billings G. K., Hitchon B., Shaw D. R. Geochemistry and origin of formation waters in the Western Canada sedimentary basin. 11. Alkali metals. «Chem. Geol.», 1969, v. 4, N 1/2, c. 211—223.

163. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Notes on transport phenomena. New York, 1958, 455 c.

164. Bischoff J. L., Greer R. E., Luistro A. O. Composition of interstitial waters of marine sediments: temperature of squeezing effect. «Science», 1970, v. 167, c. 1245—1246.

165. Bischoff J. L., Ten-Lung Ku. Pore fluids of recent marine sediments: 1. Oxidizing sediments of 20° N, continental rise to Mid—Atlantic ridge. J. Sediment. Petrology, 1970, v. 40, N 3, c. 960—972.

166. Bloksma A. H. The diffusion of sodium and iodide ions and of urea in clay pastes. J. Coll. Sci., 1957, v. 12, N 1, c. 40—52.
167. Bojanowski R., Paslawska S. On the occurrence of iodine in bottom sediments and interstitial waters of the Southern Baltic Sea. «Acta geophys. pol.», 1970, v. 18, N 3—4, c. 277—286.
168. Borchert H., Muir R. O. Salt deposits. London, 1964, c. 338.
169. Brooks R. R., Presley B. T., Kaplan I. R. Trace elements in the interstitial waters of marine sediments. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1968, v. 32, N 4, c. 397—414.
170. Brown T. E. Measurement of relative cationic diffusion and exchange rates of montmorillonite. US Geol. Surv. Prof. Paper 501—C, 1964, c. 96—99.
171. Butler G. P. Modern evaporite deposition and geochemistry of coexisting brines, the Sabkha, Trucial coast, Arabian gulf. J. Sediment Petrol., 1969, v. 39, N 1, c. 70—89.
172. Chan K. M., Manheim F. T. Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, Leg. 2. In the book: «Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project», v. 11, Wash., 1970, c. 359—363.
173. Charlot G. L'analyse qualitative et les reáctions en solution. Paris, 1957, c. 370.
174. Chave K. E. Evidence on history of sea water from chemistry of deeper subsurface waters of ancient basins. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1960, v. 44, N 3, c. 357—370.
175. Chave K. E. and Schmalz R. G. Carbonate—sea water interactions «Geoch. et Cosmoch Acta», 1966, v. 30, N 10, c. 1037—1048.
176. Chute J. H., Quirk J. P. Diffusion of potassium from micalike clay minerals. «Nature», 1967, v. 213, N 5081, c. 1156—1157.
177. Collins A. G. Chemistry of some Anadarko basin brines containing high concentrations of iodide. «Chem. Geol.», 1969, v. 4, N 1/2, c. 169—187.
178. Crank J. The mathematics of diffusion. London, 1956, c. 348.
179. Gulkin F. The major constituents of sea water. In the book: «Chemical Oceanography», v. 1, London, 1965, c. 121.
180. Derdzińska X., Pałys J. „Przerwa hydrochemiczna" w podłożu miocenu zachodniej częśći zapadliska przedkarpackiego. «Kwartalnik Geologiczny», 1969, v. 13, N 4, c. 875—880.
181. Deuser W. G. Carbon—13 in Black sea waters and implications for the origin of hydrogen sulfide. «Science», 1970, v. 168, N 3939, c. 1575—1577.
182. Drever J. I. Magnesium—iron replacement in clay minerals in anoxic marine sediments. «Science», 1971, v. 172, N 3990, c. 1334.
183. Dutt G. R., Low P. F. Diffusion of alcali chlorides in claywater systems. «Soil Science», 1962, v. 93, N 4, c. 233—241.
184. Duursma E. K. Molecular diffusion of radioisotopes in interstitial waters of sediments. In the book: «Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters», Vienna, 1966, c. 355—371.
185. Ellis A. J. The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. Amer. J. of Science, 1963, v. 261, N 3, c. 259—267.
186. Emery K. O., Rittenberg S. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1952, v. 36, N 5, c. 735—806.
187. Emery K. O. The sea off Southern California. New-York, London, 1960, c. 366.
188. Fanning K. A., Pilson M. E. Q. Interstitial silica and pH in marine sediments: some effects of sampling procedures. «Science», 1971, v. 173, N 4003, c. 1128—1231.
189. Friedman G. M., Fubricand B. P., Imbimbo E. S., Brey M. E., Sanders J. E. Chemical changes in interstitial waters from continental shelf sediments. J. Sedimentary Petrol., 1968, v. 38, N 4, c. 1313—1319.
190. Friedman G. M., Gavish E. Chemical changes in interstitial waters from sediments of lagoonal, deltaic, river, estuarine and salt water marsh and cave environments. J. Sedimentary Petrol. 1970, v. 40, N 3, c. 930—953.

191. Fripiat J. J. Surface chemistry and soil science. In book: «Experimental Pedology», London, 1965, c. 3—13.

192. Geology of Japan Ed. F. Takai, T. Matsumoto, R. Toriyama, Tokyo, 1963, c. 280.

193. Gomberg D. N., Bonatti E. High—magnesium calcite: leaching of magnesium in the deep sea. «Science», 1970, v. 168, N 3938, c. 1451—1453.

194. Gregor C. B. The geochemical behaviour of sodium. Verhanelingen der Koninkluke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, AFD, Naturkunde, Eerste recks, deel XXIV, N 2, Amsterdan, 1967, c. 66.

195. Hamilton E. L. Consolidation characteristics and related properties of sediments from experimental Mohole (Guadalupe Site). J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 20, c. 4257—4270.

196. Hanshaw B. B., Back W., Rubin M. Radiocarbon determinations for estimating groundwater flow velocities in central Florida. «Science», 1965, v. 148, N 3669, c. 494—495.

197. Harris R. C., Pilkey O. H. Interstitial waters of some deep marine carbonate sediments. «Deep—Sea Research», 1966, v. 13, N 5, c. 967—969.

198. Hendrics R. L., Reisbick F. B., Mahaffey E. T., Roberts D. B., Peterson M. N. A. Chemical composition of sediments and interstitial brines from the Atlantics 11. In the book: «Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea», New-York, 1969, c. 407—440.

199. Helgeson H. C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. «Geoch. at Cosmoch. Acta», 1971, v. 35, N 5, c. 421—470.

200. Herrmann A. G. Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Salzlösungen aus dem deutschen Zechstein. «Kali und Steinsalz», 1961, B. 3, H. 7, c. 209—220.

201. Hiern M. N. Drilling for gypsum beneath lake MacDonnell. «Mineral resources review», South Australia, N 129, Adelaide, 1970, c. 70—77.

202. Hitchon B. Rock volume and pore volume data for plains region of Western Canada sedimentary basin between latitudes 49° and 60° N. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1968, v. 52, N 12, c. 2318—2323.

203. Hofer H. Erdölstudien. Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wiss., Wien, math—nat. Klasse, v. III, abt. 1, 1902, c. 615—645.

204. Iijima A., Utada M. Present—day zeolitic diagenesis of the neogene geosynclinal deposits in the Niigata oil field, Japan. In the book: «Molecular sieve zeolites», 1, Washington, 1971, c. 342—349.

205. Ikebe N., Chiji M. Neogene biostratigraphy and geochronology in Japan. «Shizenshi kenkyu», 1969, v. 1, N 4, c. 25—34.

206. Initial reports of the deep sea drilling project, v. I, 1969, v. II—V, 1970, Wash.

207. Ishizuka T., Nakai N., Oana S. Senkrechte Veranderung der Bor— und Chlorgehalte von miozänischem Sediment in Toki, Gifuken, Japan. J. Geol. Soc. Jap., 1970, v. 76, N 1, c. 23—25.

208. Isomura T. Studies of the brine water of the Kujukuri gas field — especially on the distribution of halogens. J. Japanese Assos. Mineral., Petrol and Econom. Geol., 1967, v. 58, N 5, c. 189—200.

209. Kaplan I. R., Emery K. O., Rittenberg S. C. The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments of Southern California. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1963, v. 27, N 4, c. 297—331.

210. Kester D. R., Pytkowicz R. M. Effect of temperature and pressure on sulfate ion association in sea water. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1970, v. 34, N 10, c. 1039—1051.

211. Kino Y. Hydrogeological study of the confined groundwater in the central part of the Kwanto plain, Japan. Geol. Survey of Japan, Report N 238 1970, c. 40.

212. Kolago C., Plochniewski Z. O występowaniu litu w wodach podziemnych. «Rudy i metale nieżel», 1967, v. 12, N 9, c. 485—488.

213. Kramer J. R. Sea water: saturation with apatites and carbonates. «Science», 1964, v. 146, N 3644, c. 637—638.

214. Kramer J. R. Subsurface brines and mineral equilibria. «Chem. Geol.», 1969, v. 4, N 1/2, c. 37—51.

215. Krejci-Graf K., Ernst W., Huber W., Kraus F., Stadler G., Werner H. Zur Geochemie des Wiener Beckens. II. Bor und Iod. «Chemie der Erde», 1968, 27 Band, H. 2, c. 143—150.

216. Kriss A. E. Marine microbiology. London, 1963, c. 455.

217. Kullenberg B. On the salinity of the water contained in marine sediments. Göteborg, 1952, c. 38.

218. Kullenberg B. On the presence of sea water in the Baltic iceland. «Tellus», 1954, v. 6, N 3, c. 221—228.

219. Lahav N. and Bolt H. G. Self—diffusion of Ca^{45} into certain carbonates. «Soil Sci.», 1964, v. 97, N 5, c. 293—299.

220. Lane A. C. Mine waters and their field assay. Bull. Geol. Soc. America, 1908, v. 19, c. 501—512.

221. Levi H. W., Miekely N. Studies on ion diffusion in vermiculits. In the book: «Disposal of radioactive wastes into the ground», Vienna, 1967, c. 161—168.

222. Libby W. F. Theory of electron exchange reactions in aqueous solutions. J. Phys. Chemistry, 1952, v. 56, N 7, c. 863—68.

223. Lindstrom F. T., Boersma L. Theory of chemical transport with simultaneous sorption in a water saturated porous medium. «Soil Science», 1970, v. 110, N 1, c. 1—8.

224. Mackenzie F. T., Garrels R. M. Silicates: reactivity with sea water. «Science», 1965, v. 150, N 3692, c. 57—58.

225. Magara K. Compaction and migration of fluids in miocene mudstone, Nagaoka plain, Japan. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1968, v. 52, N 12, c. 2466—2501.

226. Mangelsdorf P. C., Wilson T. R. S., Daniel E. Potassium enrichments in interstitial waters of recent marine sediments. «Science», 1969, v. 165, N 3889, c. 171.

227. Mangelsdorf P. C., Manheim F. T., Gieskes J. M. T. M. Role of gravity, temperature gradients and ion—exchange media in formation fossil brines. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1970, v. 54, N 4, c. 617—626.

228. Manheim F. T., Bischoff J. F. Geochemistry of pore waters from Shell oil company drill holes on the continental slope of the Northern gulf of Mexico. «Chem. geol.», 1969, v. 4, N 1/2, c. 63—82.

229. Manheim F. T., Sayles F. L. Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, Leg. 1. In the book: «Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project», v. 1, Wash., 1969, c. 403—410.

230. Manheim F. T., Chan K. M., Kerr D., Sunda W. Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, Leg. 3. In the book: «Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project», v. III, Wash., 1970, c. 663—666.

231. Manheim F. T., Chan K. M., Sayles F. L. Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, Leg. 5. In the book: «Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project», v. V, Wash., 1970, c. 501—511.

232. Marchig V. Porenwasser in rezenten Sedimenten vor der indisch—pakistanischen Küste und Rückschlüsse auf frühdiagenetische Vorgange. «Geologische Rundschau», 1970, Band 60, H. 1, c. 275—293.

233. Marsden S. S., Kawai K. «Suiyosei—Ten'nengasu», a special type of Japanese natural gas deposits. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1965, v. 49, N 3, c. 286—295.

234. Mayhew E. J., Heylman E. B. Concentrated subsurface brines in the Moab region, Utah. Utah Geol. and Mineralog. Survey, Spec. studies, 13, 1965, c. 1—28.

235. Mikkelsen V. M. The salinity of the water contained in brackish water sediments compared with the content of diatoms and other organisms in the same sediments. Bull. Geol. Soc. Denmark, 1956, v. 13, c. 104—111.

236. Minato M., Suyama K., Hasegawa K., Oya A., Takahaski Y., Nakagawa K., Wada N., Shibazaki T. Absolute age of subsurface late quaternary deposits in the Niigata lowland. J. Faculty of Science Hokkaido University, Sapporo, 1967 (Series IV, Geology and Mineralogy, vol. XIII, N 4), c. 401—406.

237. Mink F. J. Ground water temperatures in a tropical island environment. J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 24, c. 5225—5230.

238. Morris R. C., Dickey P. A. Modern evaporite deposition in Peru. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1957, v. 41, N 11, c. 2467—2474.

239. Murray J., Irvine R. On the chemical changes which take place in the composition of the sea water associated with blue muds on the floor of the Ocean. Trans. Royal Soc. Edinburg, 1892, v. 37, c. 481—508.

240. Nakai N. Geochemical studies on the formation of natural gases. J. Earth Science, Nagoya Univ., 1962, v. 10, N 1, c. 71—111.

241. Nishijima S. Geologic considerations on some natural gas fields, in Niigata Prefecture Japan (I) — Characteristics of gas and formation water. J. Japanese Assos. Mineral., Petrol., Econ. Geol., 1971, v. 65, N 4, c. 162—179.

242. Ottar B. Self-diffusion and fluidity in liquids, Oslo, 1958, c. 140.

243. Pearson F. J., White D. E. Carbon—14 ages and flow rates of water in Carrizo sand, Atascosa County, Texas. «Water Resources Res.», 1967, v. 3, N 1, c. 251—261.

244. Plochniewski Z., Ważny H. Wody magnezowe Polski na tle geochemii magnezu. «Kwart. geol.», 1971, v. 15, N. 1, c. 209—227.

245. Presley B. T., Brooks R. R., Kaplan I. R. Manganese and related elements in the interstitial water of marine sediments. «Science», 1967, v. 158, N 3803, c. 906—909.

246. Presley B. T., Kaplan I. R. Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of near—shore sediments. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1968, v. 32, N 10, c. 1037—1048.

247. Rausell-Colom J. A., Sweatman T. R., Wells C. B., Norrish K. Studies in the artificial weathering of mica. In the book: «Experimental Pedology», L., 1965, c. 40—72.

248. Rittenberg S. C. Biogeochemistry of sediments in experimental Mohole. J. Sediment. Petrol., 1963, v. 33, N 1, c. 140—172.

249. Rittenhouse G. Bromine in oil—field waters and its use in determining possibilities of origin of these waters. Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 1967, v. 51, N 12, c. 2330—2340.

250. Rosenquist I. Th. Investigations in the clay—electrolyte-rater system. Norges Geotekniske Institut, Publication, N 9, Oslo, 1955, c. 125.

251. Rubey W. W. Geologic history of sea water. Bull. Geol. Soc. America 1951, v. 62, c. 1111—1148.

252. Rumer R. R. Longitudinal dispersion in steady and unsteady flow. Journ. Hydraulic division, 1962, v. 88, N HY4, pt. 1, c. 147—172.

253. Sayles F. L., Manheim F. T., Chan K. M. Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, Leg. 4. In the book: «Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project», v. IV, Wash., 1970, c. 401—414.

254. Scott C. R. An introduction to soil mechanics and foundations. Amsterdam, 1969, c. 306.

255. Sharma G. D. Evolution of interstitial water in recent Alaskan marine sediments. J. Sedimentary Petrol., 1970, v. 40, N 2, c. 722—733.

256. Siever R., Garrels R. M., Kanwisher J., Berner R. A. Interstitial waters of recent marine muds off Cape Cod. «Science», 1961, v. 134, c. 1071—1072.

257. Siever R., Beck K. C., Berner R. A. Composition of interstitial waters of modern sediments. J. of Geology, 1965, v. 73, N 1, c. 39—73.
258. Stearns H. T., Vaksvik K. N. Geology and ground—water resources of the island of Oachu, Hawaii. Hawaii, Division of Hydrography, Bull., I, 1935, c. 475.
259. Stearns H., Chamberlian J. Deep cores of Oahu, Hawaii and their bearing on the geologic history of the Central Pacific basin. «Abstracts of Papers related with Oceanography», Proceedings, v. 2, «The eleventh Pacific Science Congress», Tokyo, 1966, c. 77.
260. Stearns H. T. Geology of the state of Hawaii. Palo Alto, California, 1966, c. 266.
261. Stewart F. H. Data of geochemistry. Sixth edition. Chapter V. Marine Evaporites. US Geol. Surv. Prof. Paper 440—V, Wash., 1963, c. 52.
262. Sugisaki R. Genetic relation of various types of natural deposits in Japan. Bull. Am. Assos. Petrol. Geol., 1964, v. 48, N 1, c. 85—101.
263. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. The oceans. New York, 1957, c. 1087.
264. Takeuchi S., Kimoto S., Wada M., Shina H., Mukai K. Geological and geohydrological properties of the land subsidence areas. Case of the Niigata Low Land. In the book: «Land Subsidence», v. I, Unesco, 1970, c. 232—241.
265. Tavana J. An examination of geochemical data of subsurface waters in the Qum area. «Arid Zone Research», UNESCO, 1961, N 14, c. 53—56.
266. Thorstenson D. C. Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1970, v. 34, N 7, c. 745—770.
267. Truesdall A. H., Jones B. F. Ion association in natural brines. «Chem. Geol.», 1969, v. 4, N 1/2, c. 51—62.
268. Tzur Y. Interstitial diffusion and advection of solute in accumulating sediments. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, N 18, c. 4208—4211.
269. Uzumasa Y. Chemical investigations of hot springs in Japan. Tokyo, 1965, c. 190.
270. Van Schaik J. C., Kemper W. D. Cloride diffusion in clay—water systems. Soil Sci. America Proc., 1966, v. 30, N 1, c. 22—25.
271. Visher F. N., Mink J. F. Ground—water resources in southern Oahu, Hawaii. US Geol. Surv. Water—supply Paper, 1778, Wash., 1964, c. 133.
272. Wang J. H., Robinson C. V., Edelman I. S. Self—diffusion and structure of liquid water. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 75, c. 466—470.
273. Wangersky P. J. Sodium chloride content and compaction in deep—sea cores. J. Geology, 1967, v. 75, N 3, c. 332—335.
274. White D. E. Magmatic, connate and metamorphic waters. Bull. Geol. Soc. America, 1957, v. 68, N 12, pt. 1, c. 1659—1682.
275. White D. E. Saline waters of sedimentary rocks. In the book: «Fluids in subsurface enviroments». A symposium. Amer. Ass. Petr. Geol. Memoir N 4, 1965, c. 342—366.
276. Williams H. H., Harris R. C. Chloride and bromide in carbonate rocks in relation to the chemical history of ocean water. J. Earth Sci., 1970, v. 7, N 6, c. 1539—1551.
277. Bailey A. Comparison of low—temperature with high—temperature diffusion of sodium in albite. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1971, v. 35, № 10, c. 1073—1082.
278. Shepard F. P., Moore D. C. Central Texas coast sedimentation. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 1955, v. 39, No 8, 1463—1593.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Часть I

Теоретические основы изучения геохимической истории подземных вод

Введение 5
Основное уравнение конвективно-диффузионного массопереноса в подземной гидросфере 8
Краевые условия 17
Региональная неразрывность 18
Физические поля 19
Проницаемость горных пород 21
Геотемпературное поле 28
Геогравитационное поле 29
Концентрационные поля 30
Геометрические условия 36
Внутренние источники и стоки 37
Начальные условия 48
Граничные условия 49
Решение уравнения массопереноса 49
Гидрогеохимические поля реальных бассейнов подземных вод . . . 60
Донные осадки озер 66
Угольные месторождения 66
Газовые месторождения японского типа 66
Заключение 73

Часть II

Геохимическая история седиментационных вод морского генезиса

Введение 75
Стадия субаквального осадконакопления в морских бассейнах 77
История изучения поровых вод донных осадков 77
Некоторые методические замечания 82
Термо- и бародиффузия 102
Конвективные процессы 104
История компонентов поровых вод донных осадков 110
Заключение 148
Стадия подводного выветривания (гальмиролиз) 153

Остров Оаху, Гавайский архипелаг 155
Стадия континентального развития 170
Введение 170
Неогеновые бассейны Японии 172
Кайнозойские бассейны Сахалина 192
Заключение 204

Часть III

Некоторые особенности геохимической эволюции подземных вод соленосных седиментационных бассейнов

Введение 208
Внутрисолевые воды 209
Надсолевые воды 230
Поровые воды доиных осадков Мексиканского залива 231
Седиментационные рассолы миоценовых отложений краевого прогиба Западных Карпат 235
Соленосные седиментационные бассейны 240
Подсолевые воды 241
Заключение 248
Список литературы 250