

IV. ГИДРОГЕОЛОГИЯ

В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОДОВЫХ ВОД ЮЖНОГО УРАЛА И ПРЕДУРАЛЬЯ

Общие положения

Со времени выхода в свет в начале прошлого века работ К.К. Гедройца проблема формирования содовых вод обсуждалась в публикациях многих специалистов в области геологических наук (А.Н. Бунеев, В.А. Ковда, Н.И. Базилевич, М.И. Врублевский, И.Я. Пантелеев, Е.В. Посохов, Е.Ф. Станкевич, С.Р. Крайнов, С.Л. Шварцев и др.). Она имеет глобальное значение и является одной из фундаментальных проблем современной гидрогеологии и генетической гидрогеохимии в связи с тем, что содовые воды являются одним из основных геохимических типов природных растворов, который фигурирует под разными наименованиями в гидрохимических классификациях, учитывающих не только главные ионы, но и соотношения между ними, а также специфические солевые ассоциации (Ч. Пальмер, Н.И. Толстихин, М.Г. Валяшко, О.А. Алекин, В.А. Сулин, Ю.П. Никольская и др.). По классификации О.А. Алекина [1970] принадлежность вод к содовому типу определяется соотношением $r\text{HCO}_3^- > r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$ или $r\text{Na}^+ > r\text{Cl}^- + r\text{SO}_4^{2-}$.

Содовые воды широко распространены в геологических структурах различного возраста и генезиса как платформенных, так и горно-складчатых областей, а также районов молодой и современной вулканической деятельности. Интерес к ним не случаен. Известно, что содовые воды служат благоприятной средой для миграции и аккумуляции фтора, бора, молибдена, лития, мышьяка и других элементов. Вместе с тем они обладают особыми физиологическими и техническими свойствами, регламентирующими использование этих вод для питьевых и лечебных целей, а также в различных отраслях народного хозяйства. Важно также отметить, что на молодых эпигерцинских плитах (Западно-Сибирской, Туранской и др.) с глубокозалегающими содовыми водами пространственно и генетически связаны месторождения газа и нефти.

Однако, несмотря на теоретическую и прикладную значимость проблемы, природа подземных содовых вод выяснена недостаточно. Нередко фор-

мирование химического состава содовых вод одного и того же региона трактуется исследователями с разных позиций, вследствие чего служит предметом дискуссий в специальной литературе. По нашему мнению, причиной подобной ситуации является крайне ограниченный объем выполненных на природных объектах экспериментальных исследований по выяснению процессов формирования содовых вод. По этому поводу уместно привести высказывание Ж. Милло [1968, стр. 272]: «Изучение природных явлений позволяет сформулировать закономерности, а экспериментальный метод — выявить сущность процесса и определить границы явления». Вследствие недостаточного экспериментального физико-химического обоснования (а часто и отсутствия такового) решение вопроса о происхождении и процессах формирования содовых вод различных гидрогеологических структур обычно сводится к выбору а priori наиболее приемлемой, по представлениям того или иного исследователя, концепции содообразования на основании общих геолого-гидрогеологических данных. Как бы то ни было, обсуждение содовой проблематики ведется как в общетеоретическом аспекте, так и применительно к отдельным гидрогеологическим структурам (артезианским бассейнам, гидрогеологическим массивам, вулканогенным суперструктурам и др.). Не раз обращались к ней и авторы настоящей статьи [Попов, 1987, 1990, 2004, 2006; Попов, Абдрахманов, 1990, 1996; Попов, Абдрахманов, Тугуши, 1992; Абдрахманов, Попов, 2010; и др.].

Ю.В. Баталиным с соавторами [1973] выделены три генетические группы подземных содовых вод: 1) седиментационные содоносных и несодоносных отложений; 2) инфильтрационные, сформировавшиеся в содоносных и несодоносных породах, а также мигрировавшие из содовых водоемов; 3) ювенильные (возрожденные).

Условия залегания подземных содовых вод, гидродинамическая обстановка в зоне гипергенеза Южного Урала и Предуралья дают полное основание утверждать о неприемлемости седиментогенной, не говоря уже о ювенильной, гипотезы происхожде-

ния подземных содовых растворов. Поэтому решение этой проблемы заключается в анализе инфильтрационных процессов, протекающих в гетерогенной системе «вода — порода — газ — ОВ».

Считается общепризнанным, что гидрокарбонатные и карбонатные ионы в содовых водах имеют главным образом биохимическое и атмосферное происхождение (в известных случаях — термометаморфическое и магматическое) и образуются в результате растворения в воде CO_2 . В вопросе же об источниках поступления в подземные воды и характере накопления в них ионов натрия мнения исследователей расходятся. По этому поводу предложен ряд альтернативных физико-химических и биохимических процессов содообразования. Среди них к числу главных принадлежат следующие: 1) углекислотное выщелачивание (гидролиз) натриевых минералов из полевошпатовых образований различного генезиса (магматических, метаморфических, осадочных); 2) биохимическое восстановление (десульфирование) сульфатов сульфатных натриевых вод, заключенных в осадочных породах; 3) выщелачивание содоносных минералов, захороненных в породах в ходе континентального седиментогенеза; 4) обменно-адсорбционные процессы, сопровождающиеся поступлением в воду натрия из поглощенного комплекса осадочных глинистых пород [Посохов, 1969].

Имея в виду специфику литолого-гидрогеохимических условий Южного Урала и Предуралья (отсутствие в подземных водах H_2S , а в породах и поровых растворах Na_2CO_3), из числа возможных процессов содообразования следует сразу же исключить процессы десульфирования и выщелачивания из осадочных пород содовых минералов. В настоящее время основными конкурирующими концепциями формирования подземных содовых вод являются гидролитическая, иначе называемая «геологической» (С.Л. Шварцев, Е.В. Посохов, Т.П. Афанасьев, К.Е. Питьева, А.Б. Островский, К.Ф. Филатов и др.) и обменно-адсорбционная (В.А. Сулин, И.Я. Пантелеев, С.Р. Крайнов, В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов, И.Н. Тугуши, Б.М. Шенькман и др.). В основу этих концепций положены конкретные физико-химические процессы, литолого-гидрогеохимическому анализу которых применительно к содовым водам Южного Урала и Предуралья и посвящена настоящая статья.

Кинетика гидролитических процессов на Южном Урале

Перечислим основные положения, касающиеся условий размещения и геохимических особенностей подземных содовых вод на Южном Урале.

1. Содовые воды залегают на небольшой глубине (< 100 м) в зоне экзогенной трещиноватости метаморфических (кварциты, кварцевые песчаники, слюдисто-кварцевые сланцы и др.) и магматических (граниты, гранито-гнейсы и др.) образований Центрально-Уральского поднятия (Башкирский и Уралтауский антиклинории, Зилаирский синклиний) и вулканогенно-осадочных (порфириды, туфы, туфопесчаники и др.) пород Магнитогорского синклинория. В гидрогеологическом отношении эти структуры представляют собой бассейны трещинных вод. Породы каждой из названных генетических групп имеют свои минералого-геохимические особенности. Однако они имеют и общую черту, заключающуюся в том, что преобладающими компонентами их состава являются SiO_2 (48–73%) и Al_2O_3 (11–28%), тогда как подчиненное положение занимают Fe_2O_3 (1–8%), CaO (1–4%), MgO (1–8%), Na_2O (1–6%) и K_2O (0,5–7%).

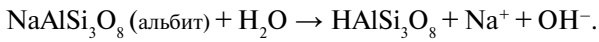
2. Распределение, перемещение и формирование химического состава подземных вод в целом и содовых в частности происходит в ограниченном емкостном трещинном пространстве преимущественно кристаллических горных пород, слагающих зону гипергенеза гидрогеологических массивов разных типов. Они характеризуются центробежным направлением подземного стока, его высокой динамичностью (скорости движения $V = n \times (10^{-1} - 10^2) \text{ м/сут}$), небольшими путями циркуляции вод ($L = n \times (10^2 - 10^3) \text{ м}$) и малыми сроками полного водообмена ($\tau < 1$ года). В этой зоне вода выполняет две различные, но одинаково важные функции — активной химической среды при взаимодействии с породой и транспортирующего агента, обеспечивающего удаление образующихся продуктов выветривания из литолого-гидрогеохимической системы.

3. Содовые воды имеют гидрокарбонатный, хлоридно-гидрокарбонатный, сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый, кальциево-натриевый или смешанный трехкомпонентный катионный состав, минерализацию от 60–80 до 400–600 мг/л. Преобладают воды слабовыраженного содового типа с содержанием $\text{NaHCO}_3 < 20\text{--}30\%$ (очень редко до 50%). Воды холодные с кислородно-азотными газами воздушного происхождения, концентрацией $\text{CO}_2 < 30$, $\text{O}_2 < 5\text{--}8$ мг/л, характеризуются околонейтральной и слабощелочной реакцией среды и высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала. Обобщающая формула их химического состава имеет следующий вид¹.

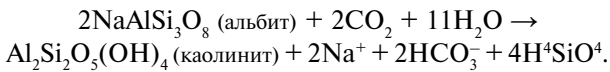
Гидролитические процессы, состоящие в обмене ионов водорода раствора на ионы натрия

¹ $\text{O}_2\text{--N}_2\text{M}0,06\text{--}0,6 \frac{\text{HCO}^*50\text{--}95 \text{ SO}^*5\text{--}40 \text{ Cl}1\text{--}30}{\text{Na}25\text{--}60 \text{ Ca}5\text{--}60 \text{ Mg}5\text{--}35} \text{T}4\text{--}6 \text{ pH}7,0\text{--}7,5 \text{ Eh}+250\text{...}+400$.

в кристаллической решетке алюмосиликатов, играют главную роль в формировании химического состава маломинерализованных содовых вод Центрально-Уральского и Магнитогорского бассейнов Уральской гидрогеологической складчатой области. Воды образуются в трещиноватых породах с жесткими кристаллизационными связями, содержащих в своем составе кислые алюмосиликаты (альбит, олигоклаз и др.), в результате следующих реакций:



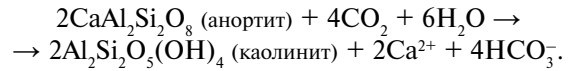
На этой самой начальной стадии взаимодействия алюмосиликатного вещества с водой поступающий в раствор натрий уравнивается гидроксильной группой OH^- . Однако большая часть образующейся щелочности сразу же нейтрализуется CO_2 с образованием гидрокарбонатного иона ($\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$), который в ассоциации с натрием дает в растворе NaHCO_3 . В окончательном виде реакция записывается следующим образом:



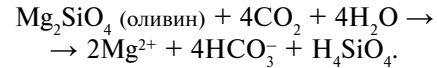
Как видно, этот инконгруэнтный процесс взаимодействия воды с породой имеет важные литолого-гидрогеохимические последствия. Он сопровождается замещением натриевого алюмосиликата альбита глинистым минералом каолинитом, поступлением в раствор из исходного минерала натрия и кремнезема, образованием бикарбонатного иона и снижением кислотности среды.

Исследование полевошпатовых алюмосиликатных пород Южного Урала показало, что они имеют не простой мономинеральный, а сложный поликомпонентный состав слагающих их плагиоклазов, относящихся к непрерывному ряду изоморфных смесей двух составных частей: альбитовой ($\text{Ab} - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и анортитовой ($\text{An} - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Между ними находятся остальные члены этого изоморфного ряда «альбит – олигоклаз – андезин – лабрадор – битовнит – анортит». В нем слева направо происходит уменьшение натриевой Ab составляющей (от 90–70 до 30–10%) и соответственно увеличение кальциевой An (от 10–30 до 70–90%). Поэтому, при углекислотном гидролитическом выщелачивании полевошпатовых пород смешанного состава, образующиеся гидрокарбонатные содовые воды по катионному составу также будут смешанными (кальциево-натриевыми) с различными соотношениями между натрием и кальцием, что чаще всего и наблюдается в зоне гипергенеза Южного Урала и других складчатых областей. На это обстоятельство применительно к подземным водам Кавказа обращал внимание М.И. Врублевский [1966].

Гидролитическое разложение кальциевого алюмосиликата протекает в соответствии со следующей реакцией:



Иногда в содовых водах в повышенных концентрациях присутствует магний. Поступление его в подземные воды происходит за счет выщелачивания магниевых силикатов:



Теоретическое и экспериментальное обоснование механизма гидролитического взаимодействия воды с алюмосиликатными и силикатными породами приведено в работах О.А. Алекина, Р. Гаррелса, Дж. Дривера, Г. Хелгесона, У.Д. Келлера, К.В. Коррена, С.Р. Крайнова, Л.А. Матвеевой, Ж. Педро, Р.Д. Пиккеринга, Е.В. Посохова, В.А. Алексеева, С.Л. Шварцева и др. К наиболее важным положениям, касающимся кинетики гидролитических процессов, относятся следующие.

Подземные воды, независимо от величины минерализации и химического состава, всегда неравновесны по отношению к участвующим в гидролитических процессах первичным эндогенным и метаморфическим силикатам (альбиту, анортиту, олигоклазу, оливину и др.), но равновесны к образующимся при гидролизе термодинамически устойчивым в приповерхностных условиях вторичным минералам (каолиниту, гиббситу, галлуазиту, окисным и гидроокисным минералам железа и алюминия), растворимость которых много ниже исходных силикатов. Из этого следует, что образующиеся при углекислотном выщелачивании полевых шпатов околонеитральные и слабокислые гидрокарбонатные воды растворяют вторичный минерал (в общем случае – каолинит) уже не могут.

Степень равновесности природных вод по отношению к различным первичным и вторичным силикатам определяется по диаграммам равновесия, построенным в координатах $[\text{K}^+]/[\text{H}^+] - [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 - [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 - [\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Анализ этих диаграмм, выполненный С.Л. Шварцевым [1978] и другими исследователями, показал, что точки состава подземных вод различных ландшафтных зон Земли находятся в поле устойчивости вторичных глинистых минералов, а не первичных алюмосиликатов. Диаграмма равновесия калиевого алюмосиликата с водой приведена на рисунке 1. Из него следует, что чем дальше точки состава подземных вод отстоят от поля первичных силикатов, тем больше растворяющая способность вод к этим силикатам (т.е. с усилением неравновесности этой

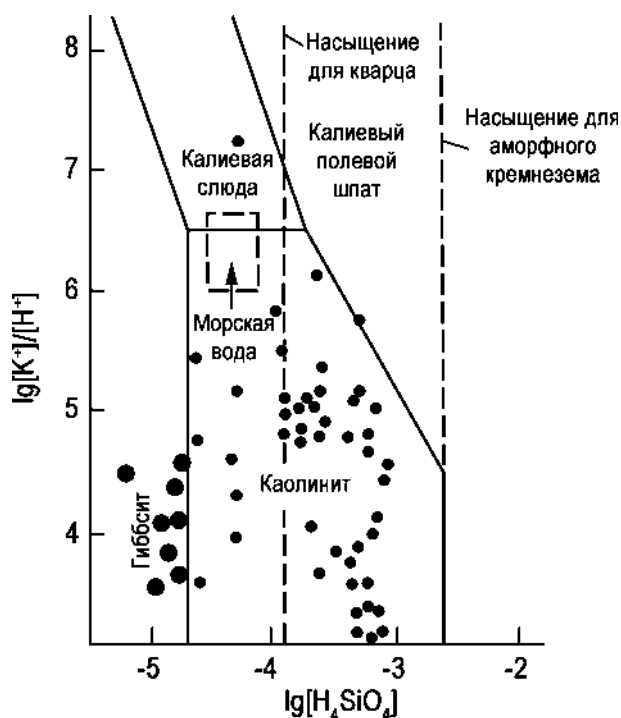
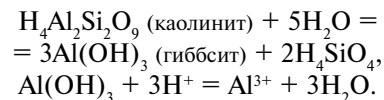


Рис. 1. Диаграмма устойчивости некоторых минералов в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $T 25^\circ C$ и $P 0,1$ МПа (по Р.М. Гаррелсу и Ч.Л. Крайсту, с дополнениями С.Р. Крайнова и В.М. Швеца [1992])

системы). При этом степень неравновесности системы «вода – алюмосиликатная порода» увеличивается по мере уменьшения величины рН и минерализации вод.

По мере появления вторичной твердой фазы изменяется скорость растворения исходного вещества. Обособление минерального новообразования приводит, с одной стороны, к снижению концентрации раствора (что, казалось бы, должно способствовать дальнейшему растворению исходного минерала), а с другой — сильно затормаживает процессы гидролиза, вследствие экранирующего эффекта образующейся вторичной твердой фазы. На поверхности породы (или ее зерен) появляется остаточный слой (защитная пленка или «рубашка»), сильно препятствующий дальнейшему протеканию процессов выщелачивания и выходу металлов (натрия, кальция и калия) из минералов. Толщина остаточного слоя колеблется для разных алюмосиликатных минералов от 0,01 до 0,07 мкм. В составе его преобладает SiO_2 по отношению к Al_2O_3 . Поэтому скорость растворения исходного вещества неуклонно снижается и по истечении времени скорость и литолого-гидрогеохимические последствия гидролитических реакций становится весьма малыми. В этих условиях для поддержания процесса растворения необходимо удаление твердых продуктов

реакции либо механическим путем (турбулентным потоком воды), либо с помощью химических взаимодействий, преобразующих вторичные новообразования. Так, в кислых водах образующийся каолинит преобразуется в гиббсит:



Л.А. Матвеева [1974] обращала внимание на важную геохимическую роль не только иона H^+ , но и OH^- . Она считала оба этих иона равноправными участниками гидролитических реакций. Именно благодаря внедрению иона OH^- в координационную сферу атомов Al и Si и происходит разрушение прочных ковалентных (ионно-ковалентных) кремнекислородных и алюмокремнекислородных (Si—O—Si и Si—O—Al) связей, лежащих в основе строения силикатных и алюмосиликатных минералов. При этом гидролитические реакции начинаются с обмена водородного иона раствора на металл кристаллической решетки минерала, а окончательное разрушение его структурных связей происходит при внедрении в решетку иона гидроксила.

Таким образом, результатом гидролитических процессов является преобразование первичных алюмосиликатов во вторичные глинистые минералы, карбонатные и кремнистые соединения, сопровождающееся ионным разложением воды за счет не только (и не столько) ее диссоциации, сколько процессов гидролиза. Водородный и гидроксильный ионы внедряются в кристаллическую решетку вторичных труднорастворимых минералов, то есть переходят в химически связанное состояние. Ион OH^- , кроме того, взаимодействует с CO_2 с образованием HCO_3^- , который в свою очередь в ассоциации с гидратированными натрием, кальцием и магнием (в зависимости от состава первичных силикатов) образует в растворе $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$.

На важные гидрогеологические последствия ионного разложения воды указывал С.Л. Шварцев [1978]. Так, образование каолинита и хлорита сопровождается разложением и связыванием 25–28% воды. Большое количество воды (до 20%) поступает в глины и удерживается ими в физически связанном состоянии.

Среди целого ряда факторов, определяющих интенсивность процессов гидролиза (соотношение твердой и жидкой фаз, продолжительность их взаимодействия, величина рН, T раствора и др.), главная роль принадлежит насыщенности подземных вод CO_2 . Поэтому не случайно, что гидролитические процессы часто называют «углекислотным выщелачиванием полевых шпатов». М.И. Врублевским

[1966] показано, что в юрских отложениях Западного Кавказа, даже при высоких концентрациях CO_2 (2–3 г/л), формирующиеся в результате гидролитического расщепления полевошпатовых минералов сложного состава гидрокарбонатные воды по катионному составу всегда будут смешанными (натриево-кальциевыми, натриево-магниево-кальциевыми и др.). Смешанный состав катионов алюмосиликатного вещества горных пород и катионов подземных вод свойственен, как указывалось, и Южному Уралу.

Увеличение парциального давления rCO_2 в растворе вызывает увеличение концентрации водородного иона (снижение величины рН в кислую область) и тем самым ускоряет разрушение алюмосиликатов вследствие замещения в них катионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} ионом H^+ . Большая роль в подкислении раствора принадлежит также кислотам органического происхождения, генерируемым в почвенно-растительном слое. Разрушение минералов возрастает в несколько раз в присутствии микроорганизмов. Органические кислоты типа гумусовых образуют комплексные соединения с алюминием, железом и кремнием, которые также ускоряют разрушение минерала [Матвеева, 1977].

Интенсивность разложения алюмосиликатных минералов во многом зависит от их структурных особенностей, наличия изоморфных примесей, характера связи межслоевых и компенсирующих катионов в кристаллической решетке и др. [Матвеева, 1974]. Положение элементов в структуре минерала определяет их доступность для взаимодействия с водой. Поэтому натрий и калий легче выходят в раствор из межслоевого пространства слюды, чем из минералов каркасного типа (полевых шпатов, нефелина), где они расположены в пустотах алюмокремнекислородной постройки. Указанным автором по степени интенсивности гидролитических процессов и скорости разложения водными растворами минералы расположены в такой последовательности: нефелин > биотит > лабрадор > альбит > роговая обманка > клинохлор > мусковит > каолинит > гиббсит. Этот ряд хорошо согласуется с наблюдаемым геохимическим состоянием кор выветривания Южного Урала, из которых в первую очередь выщелачиваются полевые шпаты, а в остаточных глинистых продуктах накапливаются устойчивые минералы типа каолинита и гиббсита.

В отличие от процессов конгруэнтного растворения хорошо растворимых сульфатных, хлоридных и карбонатных солей, происходящих по механизму приповерхностных реакций (ион-дипольного взаимодействия с водой) и сильно зависящих от скорости движения подземных вод, процессы инкон-

груэнтного выщелачивания плохо растворимых силикатов в значительно меньшей степени зависят от гидродинамического фактора. Это важно для понимания кинетики гидролитических явлений в алюмосиликатах положение подтверждается результатами экспериментальных исследований Р.Д. Пиккеринга [1964]. Они свидетельствуют, что количества элементов, вытесненных из кристаллической решетки минерала в гидратированное состояние при фильтрации воды через полевошпатовую породу (т.е. в подвижной среде) и с погружением породы в раствор (в статических условиях) мало различаются. Однако продолжительность взаимодействия алюмосиликатов с водой является весьма существенным фактором, влияющим на выход металлов из кристаллической решетки минералов и накопление их в растворе.

Гидролиз алюмосиликатов относится к категории обменно-абсорбционных явлений, протекающих во всем объеме твердой фазы, т.е. затрагивающих не только (и не столько) поверхность минерала, сколько его внутреннюю структуру. Поэтому для реализации процессов обменной абсорбции между водой и породой, протекающих по внутридиффузионному механизму, необходимо гораздо большее время, чем для процессов простого конгруэнтного растворения хорошо растворимых минералов и пород. Время осуществления гидролитических реакций еще больше возрастает в связи с тем, что металлу для перехода из кристаллической решетки минерала в раствор нужно продиффундировать не только через первичное вещество породы, но и через вторичную субстанцию — защитную пленку. В какой-то степени этот процесс ускоряется процессами выветривания, ведущими к сильной раздробленности горных пород. При этом уменьшение размера зерен сопровождается резким увеличением удельной поверхности минерала, а также скорости разложения и выноса с единицы площади различных элементов. Тем не менее, даже с учетом этих обстоятельств скорость гидролитических взаимодействий остается весьма низкой.

Опыты Р. Гаррелса и Ф. Макензи [1974] показали, что в результате каолинизации калиевых полевых шпатов в песчаниках каолинизированные зерна становятся пористыми за счет перехода в раствор калия и кремнезема. Однако процесс этот весьма длителен. Время, необходимое для замещения половины зерен полевого шпата размером 1 см при комнатной температуре составляет примерно 10 лет; это изменение сопровождается выносом в поровый раствор около 600 мг/л калия.

О.А. Алекин [1970] также считает, что в связи с образованием прочной корки из вторичных минералов скорость гидролитических реакций сильно

снижается, вследствие чего время реализации процессов составляет десятки лет. Экспериментальными работами по взаимодействию алюмосиликатов с водой доказано увеличение во времени общего количества выносимых из минералов в раствор элементов при снижении интенсивности и скорости процесса в соответствии с параболической зависимостью. Считается, что при разрушении минералов миграция элементов происходит не только в ионной форме, но также в комплексном, взвешенном (тонкодисперсном) и коллоидно-аморфном состояниях.

Изложенные данные убеждают нас в том, что в условиях Урала при весьма кратковременном взаимодействии инфильтрационных вод с труднорастворимыми полиминеральными алюмосиликатными породами литолого-гидрогеохимическое равновесие в системе «вода — первичные алюмосиликаты» не достигается, в результате чего образуются воды с очень низкой минерализацией и обычно смешанного катионного состава. В такой ситуации вода покидает горную породу в сильно ненасыщенном химическими соединениями состоянии. Не способствуют установлению равновесия и трещинный тип коллекторов позднего протерозоя и палеозоя, определяющий площадь взаимодействия твердой и жидкой фаз, а также невысокие концентрации в водах CO_2 .

В присутствии больших количеств CO_2 (до 2–3 г/л) минерализация воды увеличивается и достигает 2–4 г/л и выше, примером чего служат углекислые минеральные воды Кавказа и Предкавказья [Абайханов, Попов, 2010].

Главным литолого-минералогическим последствием гидролитических процессов в алюмосиликатных породах является формирование мезозойско-кайнозойских глинистых кор выветривания. Они в разной степени развиты в пределах всех геологических структур Южного Урала, но наиболее широко — на плоских междуречьях и склонах Зилаирского и Уралтауского плато, где мощность их достигает 60–85 м. В составе коры выветривания по полевошпатовым породам преобладают каолиновые глины, что служит еще одним минералогическим подтверждением гидролитических процессов в алюмосиликатах, ведущих к образованию гидрокарбонатных кальциево-натриевых и кальциевых вод.

Надо еще раз подчеркнуть, что чистые содовые воды гидрокарбонатного натриевого состава не получили развития в гидрогеологических массивах Урала, сложенных алюмосиликатными образованиями. Одна из причин этого уже указывалась — это сложный минеральный состав водовмещающих алюмосиликатных пород. Другая причина заключается в том, что гидролитические

процессы представляют собой обменную систему, переводящую металлы из исходного жестко фиксированного в кристаллической решетке алюмосиликатных минералов состояния во вторичную растворенную карбонатную форму. Аккумуляция в водах карбонатов натрия, имеющих высокую растворимость, в этом случае наступит только после того, как будет достигнут предел растворимости карбоната кальция, т.е. когда из раствора начнет выпадать кальцит [Шварцев, 1978]. Это станет возможным при величине $\text{pH} > 7,4$ и концентрации $\text{HCO}_3^- > 300$ мг/л (минерализации > 600 мг/л). В трещинных водах зоны гипергенеза Южного Урала в ходе гидролитических процессов в алюмосиликатах такие предельные значения гидрогеохимических параметров не достигаются, т.е. условия, необходимые для существенного накопления в растворе соды, отсутствуют.

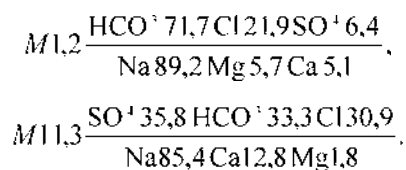
Следует также указать, что для объяснения появления гидрокарбонатных натриевых (и магниевых) вод в глинистых корах выветривания, образующихся по кристаллическим породам, а также в самих кристаллических породах, нет никакой необходимости привлекать обменно-адсорбционные процессы с участием поглощенного комплекса (ПК), как это все еще практикуется некоторыми исследователями. Представления, касающиеся адсорбционных явлений в кристаллических образованиях, неверны по своей сути ввиду того, что трещинные среды изначально не обладали обменно-адсорбционными свойствами, поскольку были лишены ПК, свойственного осадочным глинистым породам.

Иная литолого-гидрогеохимическая ситуация создалась в мезозойско-кайнозойских корах выветривания Южного Урала. Среди слагающих их глинистых минералов кроме каолинита присутствуют гидрохлорит, монтмориллонит, галлуазит и др. Именно эти силикаты и алюмосиликаты со слоистыми и цепочечными решетками являются носителями ионообменных свойств. Однако при решении вопроса о гидрогеохимической роли обменной адсорбции в корах выветривания надо иметь в виду, что химический состав этих вторичных образований теснейшим образом связан с минеральным составом пород подстилающего протерозойско-палеозойского кристаллического субстрата. Поэтому на Урале в составе минералов и коренных кристаллических образований, и покровных глинистых продуктов их выветривания щелочноземельные компоненты (кальций и магний) всегда преобладают над щелочными (натрием и калием). Катионы же, адсорбированные на поверхности глинистых минералов кор выветривания, также генетически связаны с составом коренных пород. При их дезинтеграции

металлы из кристаллической решетки минералов переходят в обменное состояние в глинистых продуктах выветривания и тем самым приобретают способность участвовать в ионообменных взаимодействиях с водой.

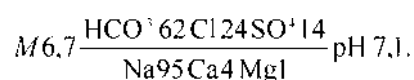
Всем этим и объясняется тот факт, что среди поглощенных оснований глинистых покровных отложений абсолютно доминирует кальций. Концентрация его составляет 71–86% при довольно высокой емкости ПК (до 61 ммоль/100 г породы). Содержание же натрия и калия в ПК не превышает нескольких процентов. В результате в коре выветривания формируется близкая к равновесному состоянию ионообменная система «поровая вода – порода», малоблагоприятная для метаморфизации подземных вод по механизму обменной адсорбции. Это подтверждается результатами исследований ионно-солевого состава почвогрунтов Зилаирского плато. Водные вытяжки из них относятся к гидрокарбонатным, реже сульфатно-гидрокарбонатным и хлоридно-гидрокарбонатным. Среди катионов почти всегда преобладают кальций и магний, тогда как вытяжки натриевого состава вообще не наблюдаются.

Все сказанное касается неглубокозалегающих содовых вод зоны гипергенеза Южного Урала. В более глубоких частях его недр обнаружены содовые воды несколько иного геохимического облика. Так, в Башкирском антиклинории Центрально-Уральского поднятия параметрической скважиной 1 «Кулгунино» с глубин 940 и 3215–3218 м из осадочно-метаморфических образований рифея, прорванных дайками диабазов и габброидов, получены притоки вод следующего состава:



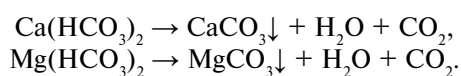
В обоих случаях воды относятся к хорошо выраженному содовому типу ($NaHCO_3$ до 61%), не свойственному водам зоны гипергенеза Центрально-Уральского поднятия. Они отличаются высокими концентрациями гидрокарбонатного иона (678 и 3242 мг/л), значительно превышающими таковые в инфильтрогенных гидрокарбонатных водах этой структуры (обычно 10–200 мг/л).

В Магнитогорском мегасинклинории, на Юбилейном медно-колчеданном месторождении скважинами в интервале 600–1350 м в вулканогенно-осадочных породах девона вскрыты содовые воды с содержанием солей 1,6 и 6,7 г/л. Состав наиболее минерализованной воды приведен в нижеследующей формуле:



Как видно, вода отличается высоким содержанием $NaHCO_3$ (57% или 4,3 г/л) и низким $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ (5%).

Генезис глубокозалегающих содовых вод Южного Урала может быть истолкован следующим образом. Гидрокарбонатные щелочноземельные воды из зоны выветривания по зонам трещиноватости различного происхождения поступают на глубину 1–2 км и более, где приобретают повышенную T , под влиянием которой со временем происходит медленное разложение гидрокарбонатов кальция и магния по известной схеме:



Косвенным подтверждением этих процессов служит наличие эпигенетического кальцита в трещинах кристаллических пород протерозоя и палеозоя.

«Рыхлая структура» (по Е.В. Посохову [1969]) кристаллической решетки алюмосиликатных минералов способствует протеканию обменно-абсорбционных реакций с водой, в которых главную роль играет ион водорода, образующийся за счет диссоциации воды и угольной кислоты. Эти процессы подобны тем, что протекают в зоне выветривания кристаллических пород. Но особенностью глубоких зон гидрогеологических массивов является весьма затрудненный водообмен. В таких гидрогеодинамических условиях решающее значение приобретает фактор времени. Увеличивается продолжительность взаимодействия воды с породой, что способствует более полному течению обменных реакций. В результате преобразуется состав как воды, так и горной породы: разложение натриевых алюмосиликатов при отсутствии кальция в растворе ведет к накоплению в нем соды и образованию твердой фазы, состоящей из вторичных минералов. Процесс этот в глубинных условиях весьма длителен и в отличие от зоны гипергенеза занимает сотни и даже тысячи лет. Присутствие в содовых водах вместе с $NaHCO_3$ сульфатов и хлоридов связано с поступлением их из водовмещающих пород (разложение сульфидных минералов, содалита, хлорапатита и др.).

Таким образом, с позиции изложенных представлений, минерализованные содовые воды в погруженных частях недр Урала представляют результат глубокого и длительного геохимического воздействия инфильтрогенных вод на алюмосиликатные породы. Не исключено также, что в составе минерализованных содовых вод Центрально-Уральского поднятия присутствуют метаморфогенная и возрожденная составляющие.

Механизм обменно-адсорбционных процессов в Предуралье

Исследуемый регион в гидрогеологическом отношении отвечает восточной части Волго-Камского и Предуральскому артезианским бассейнам. Содовые воды связаны главным образом с терригенными красноцветными формациями позднепермского возраста (татарский, казанский и уфимский ярусы), слагающими верхний (надкунгурский) этаж бассейнов. Встречаются они и в более молодых осадках мезозоя — кайнозоя. Воды обычно вскрываются на глубине 50–150, иногда до 320 м.

В вертикальном гидрогеохимическом разрезе бассейна содовые воды залегают между водами, не содержащими в своем составе соды, — гидрокарбонатными кальциевыми (вверху) и сульфатными натриевыми (внизу). Это позволяет в составе гидрокарбонатной зоны выделить подзону содовых вод мощностью 20–150 м.

Общими чертами содовых вод являются: невысокая минерализация (< 1,5 г/л), кислородно-азотный газовый состав (O_2 1–5, N_2 10–30, CO_2 20–90 мг/л), околонейтральная и щелочная реакция среды (рН 6,9–8,8), положительные значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh +100... +300 мВ). Среди анионов доминируют бикарбонатный и карбонатный ионы, суммарное содержание которых достигает 90–98% (500–840 мг/л). Количество как хлоридного, так и сульфатного ионов обычно < 5–10%. По содержанию в солевом составе $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 выделяются две геохимические (и, как будет показано далее, генетические) модификации содовых вод:

1) кальциевые, магниевые-кальциевые, натриево-кальциевые слабовыраженного содового типа ($rHCO_3^- / (rCa^{2+} + rMg^{2+})$ 1,1–1,5) с минерализацией 0,4–0,8 г/л и величиной рН 6,9–8,0. Содержание соды в их составе < 25% или 150 мг/л (таблица 1, №№ 1–5);

2) натриевые с минерализацией 0,5–1,2 г/л и величиной отношения $rHCO_3^- / rCa^{2+} + rMg^{2+}$ до 40–60. По существу это чистый щелочной содовый раствор с содержанием $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 до 80–92% или 800–1100 мг/л (№№ 6–15). Ниже приводится формула состава этих вод¹.

Воды первой модификации свойственны как источникам, так и неглубоким (< 50 м) скважинам, вскрывающим верхние горизонты зоны интенсивной циркуляции, сложенные терригенными осадками широкого возрастного диапазона — от каменноугольных до четвертичных включительно.

Гидрокарбонатные натриевые воды второй модификации приурочены исключительно к верхнепермским глинистым отложениям (песчаникам, алевролитам, переслаивающимся с глинами, аргиллитами и мергелями), обладающим слабой проницаемостью и водообильностью. Они имеют очаговое распространение на глубине 100–320 м в слабопроницаемых «ядрах» водоразделов Волго-Камского бассейна, а также в центральных частях верхнепермских мульд Предуральского бассейна, в гидродинамическом отношении тяготея к зоне затрудненного водообмена. С глубиной гидрокарбонатные натриевые воды сменяются сульфатными натриевыми с минерализацией 1,5–15 г/л.

Терригенная верхнепермская формация Предуралья мощностью до 300–500 м является продуктом седиментогенеза в лагунно-морских, морских и лагунно-континентальных бассейнах, в которые на протяжении десятков миллионов лет происходил снос обломочного материала за счет разрушения магматических и метаморфических образований горно-складчатого Урала. Анализом петрографического состава установлено, что в обломочном материале верхнепермских песчаников, являющихся основными коллекторами содовых вод, содержится (%): кремнистых пород и кварца 10–40, серпентинитов 5–30, порфиритов 5–25, кислых эффузивов 5–10, слюд 5–15, карбонатов 5–15, полевых шпатов 5–15. Последние представлены в основном смешанными Ab–An разновидностями: олигоклазом, андезином и др. Цемент песчаников — карбонатный и глинисто-карбонатный; содержание его в породах составляет 10–40%. Таким образом, водовмещающие песчаники отличаются высокой карбонатностью (до 40–50%) и относительно низким содержанием натриевых полевых шпатов, исходным веществом для которых явились первичные алюмосиликаты кристаллических пород Урала.

Из приведенных литолого-минералогических данных следует, что в Предуралье при воздействии инфильтрационных вод на породы указанного состава в результате гидролиза натрийсодержащих алюмосиликатов с параллельно протекающим выщелачиванием более растворимых карбонатов возможно формирование содовых вод, среди катионов которых будут превалировать щелочноземельные компоненты, т. е. вод первой модификации. Но гидролитическими процессами в полиминеральных сильно карбонатизированных полевошпатовых породах вряд ли можно объяснить происхождение гидрокарбонатных натриевых вод второй модификации.

¹ $N_2, 3/0.5 - 1.2 \frac{HCO_3^- 85 - 98SO_4^{2-} - 15Cl - 4}{Na65 - 98Mg1 - 25Ca1 - 10} pH 7.4 - 8.8; Eh + 100... + 300 T 4 - 6.$

Таблица 1

Химический состав содовых вод верхнепермских отложений Предуралья

№№ проб	Водоносные породы, глубина, м	М, мг/л	Ингредиенты, мг/л, %-моль						NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃ , мг/л, %-моль
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	СГ	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	
1	Песчаники, глины, 40	544	317,0	16,0	71,0	45,0	30,0	64,6	40
			69,0	4,4	26,6	29,9	32,8	37,3	6,3
2	Глины, песчаники, 70	564	430,1	14,6	–	49,6	47,1	22,8	60
			95,9	4,1	–	33,8	52,6	13,6	9,5
3	Песчаники, конгломераты, 40	463	311,1	37,0	1,8	53,1	17,0	43,0	88
			86,2	13,0	0,8	44,8	23,7	31,5	11,5
4	Песчаники, 26	723	445,3	102,8	1,8	53,1	41,9	78,0	101
			77,0	22,6	0,4	27,9	36,4	35,7	12,0
5	Песчаники, источник	375	287,0	4,8	3,6	24,1	32,8	23,0	67,1
			95,9	2,1	2,0	24,5	55,1	20,4	16,3
6	Алевролиты, песчаники, 104	465	329,2	11,9	5,3	16,0	17,6	84,7	277
			92,4	4,2	4,4	13,4	24,3	62,3	54,7
7	Алевролиты, песчаники, 324	674	280,6	157,1	37,3	8,0	6,1	184,5	311
			51,6	36,6	11,8	4,4	5,7	89,9	41,5
8	Песчаники, 88	555	353,9	48,0	1,8	12,0	4,9	134,5	403
			84,7	14,6	0,7	8,7	5,9	85,4	70,1
9	Песчаники, аргиллиты	564	366,1	19,2	6,7	8,0	2,4	137,7	454
			91,1	6,1	2,8	6,1	2,9	91,0	82,1
10	Песчаники, 108	631	427,1	28,8	3,6	8,0	4,9	158,6	521
			90,9	7,8	1,3	5,2	5,2	89,6	80,5
11	Песчаники, 152	664	449,7	30,3	1,8	6,0	2,4	173,6	577
			91,6	7,8	0,6	3,7	2,4	93,9	85,5
12	Песчаники, 96	794	549,2	24,0	3,6	10,0	2,4	204,6	697
			93,7	5,2	1,1	5,2	2,1	92,7	86,4
13	Песчаники, 145	887	598,0	36,0	7,1	2,8	1,8	241,4	799
			91,2	7,0	1,8	1,3	1,4	97,3	88,5
14	Песчаники, глины	927	620,6	39,9	3,9	2,0	1,0	260,0	871
			91,5	7,5	1,0	0,9	0,7	98,4	89,9
15	Песчаники, аргиллиты, 110	1178	835,6	12,5	3,2	12,0	3,6	311,5	1109
			97,6	1,8	0,6	4,1	2,1	94,8	92,4

Как уже подчеркивалось, при углекислотном выветривании алюмосиликатов накопление Na₂CO₃ в растворе начинается с насыщения его CaCO₃. Этот вывод вытекает из различной растворимости CaCO₃ и Na₂CO₃. Но, как оказалось, с увеличением минерализации от 0,4 до 1,2 г/л концентрация натрия неуклонно возрастает, а кальция, напротив, уменьшается. В наиболее минерализованных содовых водах содержание Ca(HCO₃)₂ < 10–40 мг/л, тогда как растворимость CaCO₃ даже при низких концентрациях CO₂ (< 50 мг/л) достигает 500 мг/л. Обратная связь между содержанием натрия и кальция в содовых водах показана на рисунке 2.

Приведенная зависимость явно не согласуется с гидrolитической моделью образования гидрокарбонатных натриевых вод. Вместе с тем она дает основание для предположения о существовании

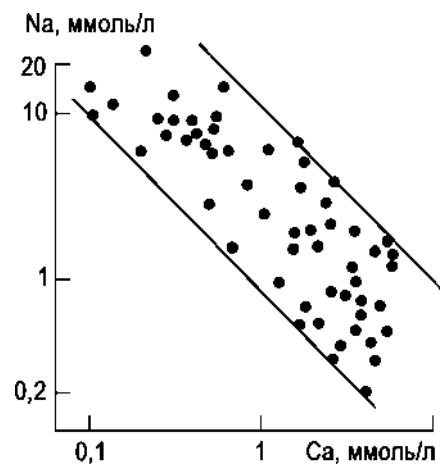
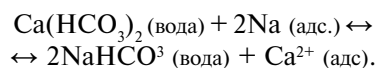


Рис. 2. Связь между натрием и кальцием в содовых водах Предуралья

в Предуралье природного механизма, регулирующего поступление в раствор натрия и одновременный вывод из него кальция. Все эти соображения заставляют обратиться к обменно-адсорбционной концепции формирования гидрокарбонатных натриевых вод и изложить ее основные теоретические положения.

Обменно-адсорбционные взаимодействия в системе «вода – порода» относятся к категории литолого-гидрогеохимических процессов, сочетающих поглощение и воспроизводство растворенного вещества. Механизм обменной адсорбции заключается в эквивалентном стехиометрическом замещении ионами свободного раствора ионов двойного электрического слоя глинистых минералов, в результате чего последние переходят в раствор. Применительно к образованию содовых вод реакция метаморфизации гидрокарбонатных кальциевых вод протекает следующим образом:



Эта реакция имеет обратимый характер, однако, ввиду того, что кальций обладает в 4–5 раз более высокой, чем натрий, энергией поглощения, она более интенсивно протекает слева направо. В результате при отсутствии в породах легкорастворимых сульфатов и хлоридов могут образоваться чистые содовые воды.

Среди ряда физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, определяющих интенсивность и направленность обменно-адсорбционных процессов, главными являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов, их концентрация в растворе и ПК пород. Экспериментальным путем установлено [Гедройц, 1975; Аборенко, 1985], что энергия поглощения катионов снижается с уменьшением их валентности, а для равнозарядных ионов — с сокращением атомного радиуса. Исключение представляет ион водорода, адсорбционная активность которого выше не только одновалентных, но и двух-, трехвалентных катионов: $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$.

Наиболее высокими адсорбционными свойствами обладают высокодисперсные породы с размером частиц $< 0,001$ мм. Поэтому максимальный гидрогеохимический эффект обменно-адсорбционные процессы имеют в пористых терригенных существенно глинистых отложениях, ПК которых является основным вместилищем обменных катионов. Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется их двумя главными особенностями, связанными с составом и структурой: удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей

[Сергеев и др., 1971]. Поэтому для понимания механизма обменно-адсорбционных взаимодействий воды с породой полезно привлечь некоторые данные, касающиеся структурных особенностей глинистых минералов.

Алюмосиликаты групп хлорита, галлуазита и каолинита имеют жесткую кристаллическую решетку типа 1:1 с небольшим межслоевым расстоянием ($\sim 0,7$ нм), что препятствует внедрению гидратированных катионов в межпакетные пространства их структуры. Вследствие этого они не участвуют в ионном обмене. Слабо участвуют в нем и базальные поверхности. Основная масса обменных катионов локализуется на боковых сколах кристаллической решетки, где главным образом и протекают адсорбционные процессы. Явления изоморфного замещения, создающие некомпенсированные электрические заряды, не свойственны минералам группы каолинита. Удельная поверхность их, доступная для взаимодействия с раствором, составляет 8–20 м²/г, а емкость ПК 3–15 ммоль/100 г.

В противоположность каолиниту трехслойные (2:1) глинистые минералы группы смектита (монтмориллонит и др.) обладают подвижным характером кристаллической решетки с размером межслоевых расстояний до 15–20 нм. В связи с этим, а также наличием в структуре минералов группы смектитов некомпенсированных зарядов, вызванных явлениями гетеровалентного изоморфизма ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ — в тетраэдрических сетках, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ — в октаэдрических), сорбция катионов из раствора происходит не только на сколах и базальных поверхностях, но и в межслоевых пространствах. Именно в них и размещается основная масса (до 80%) адсорбированных ионов. Удельная поверхность смектитовых минералов достигает огромной величины (600–800 м²/г), а емкость их ПК 150–200 ммоль/100 г.

Гидрослюды по обменно-адсорбционным свойствам занимают промежуточное положение между минералами групп каолинита и смектита: удельная поверхность их 30–180 м²/г, емкость ПК 10–40 ммоль/100 г. Они имеют не набухающую кристаллическую решетку типа 2:1, в которую не способны проникнуть молекулы воды. В структуре гидрослюды широко развиты гетеровалентные замещения, вследствие чего боковые сколы приобретают отрицательный заряд. Поэтому основными активными поверхностями гидрослюдистых минералов, способными к ионообменному взаимодействию с водой, являются разорванные связи краевых частей кристаллов и их внешние базальные плоскости.

Состав поглощенных осадочными породами катионов в первую очередь определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому

признаку выделяются [Бунеев, 1956] два типа ПК — морской ($rNa + rK > rCa$) и континентальный ($rCa > rNa + rK$). При смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные седиментогенными (талассогенными) растворами генетически чуждых им инфильтрационных (метеогенных) вод, обменно-адсорбционные процессы в общем случае идут в направлении насыщения ПК катионами с высокой энергией поглощения (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и накопления в растворе ионов с меньшей адсорбционной активностью (Na^+ , K^+).

Обменная адсорбция является одним из наиболее быстропотекающих гидрогеохимических процессов в гетерогенной системе «вода — терригенная порода». Экспериментальным путем доказано, что в суспензии обменно-адсорбционное равновесие между катионами ПК и раствора достигается через очень короткий промежуток времени, исчисляемый минутами [Гедройц, 1975; Попов и др., 1992]. Поэтому при оценке гидрогеохимической значимости ионного обмена между твердой и жидкой фазами в различных гидродинамических обстановках осадочного слоя литосферы нет никакой необходимости привлекать фактор геологического времени.

В природных условиях кинетика обменной адсорбции в значительной степени контролируется процессами конвективно-диффузионного переноса растворенного вещества к поверхности ионообменника и вывода продуктов реакции из литолого-гидрогеохимической системы, т.е. гидродинамической ситуацией в области взаимодействия твердого и жидкого компонентов. Тем самым будет поддерживаться неравновесный характер системы за счет градиентов концентраций катионов, как в самом растворе, так и между раствором и двойным электрическим слоем глинистых минералов. Из этого следует, что гидродинамически подвижные среды зоны гипергенеза, открытые для обмена веществом и энергией с внешней средой, наиболее благоприятны для протекания обменно-адсорбционных процессов в осадочных глинистых породах и метаморфизации заключенных в них подземных вод.

Масса катионов, которые могут поступить из ПК в подземные воды, регламентируется емкостью ПК и пористостью терригенной породы. В зависимости от их величины количество катионов адсорбционного происхождения в подземных водах может варьировать в очень широких пределах — от первых десятков до тысяч моль/л. Ионообменные возможности осадочных пород с различной величиной пористости иллюстрируются рисунком 3, базирующимся на эмпирических данных.

В результате выполненного комплекса литолого-гидрогеохимических исследований, включающе-

го анализ ПК терригенных верхнепермских пород (около 200 проб), петрографические, термические и рентгеноструктурные исследования, установлено, что обменно-адсорбционные свойства терригенных пород и их роль в метаморфизации подземных вод дифференцированы по глубине седиментационного бассейна. Наиболее благоприятная обстановка для реализации катионного обмена создавалась в его верхнем этаже, сложенном глинистыми верхнепермскими породами с большой емкостью ПК. Максимальные концентрации адсорбированных катионов (30–85 ммоль/100 г) наблюдаются в тонкодисперсных осадках — глинах и аргиллитах. Емкость обмена глинистых песчаников и алевролитов чаще всего составляет 20–40 ммоль/100 г. Высокая емкость ПК пород связана с гидрослюдисто-сметитовым составом слагающего их глинистого вещества. Вследствие направленного характера обменно-адсорбционных процессов оказывают сильное метаморфизирующее воздействие на состав подземных вод. При средней емкости ПК 20–30 ммоль/100 г и пористости водовмещающих пород n 0,2 в 1 л раствора потенциально может перейти > 2000 ммоль (40 г) катионов, что на два порядка больше их фактической концентрации в пресных водах (см. рис. 3).

Состав поглощенных оснований изменчив (%): Ca^{2+} 25–95, Mg^{2+} 3–47, Na^+ 1–60, K^+ 0,4–2,5. Соотношение между щелочными и щелочноземельными компонентами, являющееся показателем генетического облика ПК, зависит от глубины залегания пород.

В самой верхней, наиболее промытой части верхнепермского разреза (< 50 м), соответствующей зоне интенсивного водообмена, в ПК пород емкостью 20–70 ммоль/100 г доминирует кальций (60–

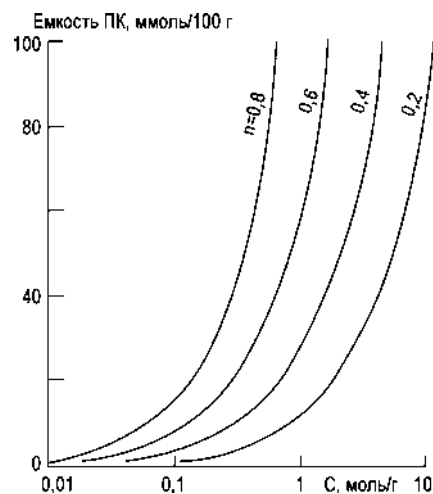


Рис. 3. Количество адсорбированных ионов C , поступающих в раствор в зависимости от емкости ПК и пористости n породы

95%, или 0,3–1,3 г/100 г), а натрий занимает резко подчиненное положение (1–7%, или 0,01–0,1 г/100 г). Величина $rCa/rNa + rK$ составляет 11–30 и выше, что отвечает континентальному типу ПК (табл. 2, №№ 1–6). Учитывая гидрохимические особенности позднепермского седиментогенеза, выразившиеся в широком развитии соленых и слабосолевых

(натриевых) водоемов, следует полагать, что ПК пород этой зоны был перерожден в мезозойско-кайнозойский субэвральный этап развития бассейна из ПК морского типа.

С увеличением глубины залегания верхнепермских отложений, по мере снижения скорости движения подземных вод, состав адсорбированных

Таблица 2

Состав поглощенного комплекса верхнепермских пород Предуралья

№№ проб	Глубина отбора, м	Порода, возраст	Поглощенные катионы, мг/100 г, ммоль/100 г, %-моль				Ёмкость ПК, ммоль/100 г	$\frac{rCa^{2+}}{rNa^{2+}+rK^{+}}$	Индекс состава воды
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺			
1	15	Песчаник, P ₂ kz	232,5	60,2	8,5	–	16,97	31,4	C ^{MgCa}
			11,6	5,0	0,37	–			
			68,4	29,5	2,1	–			
2	31	Аргиллит, P ₂ u	390,8	170,2	24,8	29,7	35,34	10,6	C ^{Ca}
			19,5	14,0	1,08	0,76			
			55,2	39,6	3,1	2,1			
3	55	Песчаник, P ₂ kz	307,2	123,0	12,6	11,7	26,3	18,0	C ^{MgCa}
			15,83	10,12	0,55	0,3			
			58,3	38,5	2,1	1,1			
4	40	Песчаник, P ₂ u	637,3	85,1	36,6	–	40,39	20,0	C ^{CaMg}
			31,8	7,0	1,59	–			
			78,8	17,4	3,8	–			
5	22	Алевролит, P ₂ kz	485,8	30,1	26,0	15,8	28,3	15,5	C ^{MgCa}
			24,24	2,50	1,13	0,43			
			85,7	8,8	4,0	1,5			
6	26	Аргиллит, P ₂ u	1182	53,9	97,7	11,7	67,96	13,0	C ^{NaCa}
			58,97	4,44	4,25	0,3			
			86,8	6,5	6,3	0,4			
7	120	Алевролит, P ₂ kz	295,6	75,1	321,5	21,2	35,47	1,0	C ^{Na}
			14,78	6,17	13,98	0,54			
			41,7	17,4	39,4	1,5			
8	90	Песчаник, P ₂ kz	104,2	60,2	136,8	–	16,15	0,9	C ^{Na}
			5,2	5,0	5,95	–			
			32,2	31,0	36,7	–			
9	74,5	Аргиллит, P ₂ kz	241,7	91,5	197,0	20,8	28,67	1,3	C ^{Na}
			12,06	7,50	8,58	0,53			
			42,1	26,2	29,9	1,8			
10	65,5	Песчаник, P ₂ kz	179,4	91,5	145,0	17,4	23,2	1,3	C ^{Na}
			8,95	7,50	6,30	0,45			
			38,6	32,3	27,2	1,9			
11	99	Алевролит, P ₂ kz	147,5	85,4	156,0	17,4	21,59	1,0	C ^{Na}
			7,36	7,0	6,78	0,45			
			34,1	32,4	31,4	2,1			
12	108	Аргиллит, P ₂ kz	278,0	104,2	375,2	28,6	39,71	0,8	SC ^{Na}
			14,36	8,32	16,31	0,73			
			36,1	21,0	41,1	1,8			
13	107	Глина загипсованная, P ₂ u	470,7	18,0	546,0	15,6	49,12	0,97	S ^{Na}
			23,49	1,48	23,75	0,40			
			47,8	3,0	48,4	0,8			

катионов существенно меняется, тогда как емкость обмена пород не претерпевает заметных изменений и остается довольно высокой (20–40 ммоль/100 г). В интервале 50–150 м концентрация поглощенного натрия резко возрастает (до 40–60%, или 0,32–0,43 г/100 г), а кальция или уменьшается, или остается на прежнем уровне (<0,4 г/100 г). Вследствие этого величина отношения $rCa/rNa + rK$ снижается до 0,8–1,3 (см. табл. 2, №№ 7–12). Именно в породах, богатых адсорбированным натрием, и образуются гидрокарбонатные натриевые воды. Не известны случаи, чтобы чистые содовые воды образовались в породах с ПК, в котором натрия было бы < 30–35%.

Приведенный состав адсорбированных катионов характерен для терригенных глинистых пород, в составе которых отсутствуют легкорастворимые соли гипс и галит, благодаря чему и создаются условия для образования гидрокарбонатных вод. В загипсованных породах, залегающих ниже зоны содовых вод, в результате катионного обмена между сульфатными кальциевыми водами и породами, обогащенными адсорбированным натрием (0,23–0,55 г/100 г), формируются сульфатные натриевые воды с минерализацией до 10–15 г/л (см. табл. 2, № 13¹).

Для выяснения особенностей процесса содообразования в скважинах производился отбор образцов пород для определения состава и концентрации адсорбированных ионов из тех же интервалов, откуда отбирались пробы подземных вод. Это дало возможность сопоставить соответствующие аналитические данные. Результаты исследований по одной из скважин показаны на рисунке 4. Из него явствует, что в верхней части разреза (< 50 м), где воды имеют гидрокарбонатный кальциевый состав, ПК терригенных пород обеднен натрием (0,4–1,2 ммоль/100 г). Ниже, в интервале 60–120 м, концентрация натрия в ПК глинистых песчаников и алевролитов увеличивается до 6–12 ммоль/100 г. Как раз в этом интервале и образуются гидрокарбонатные натриевые воды. На еще большей глубине (до 200 м) в загипсованных породах с натриевым типом ПК (Na^+ 10–24 ммоль/100 г) заключены соленые сульфатные натриевые воды.

Полное соответствие катионного состава ПК пород и содержащихся в них подземных вод не оставляет сомнений в том, что главным процессом, обеспечивающим формирование чистых гидрокарбонатных натриевых вод, является обменная адсорбция в системе «вода – порода».

¹ Методика и результаты проведенного нами комплекса экспериментальных исследований по выяснению механизма формирования сульфатных натриевых вод подробно описаны в работе [Попов, 1990].

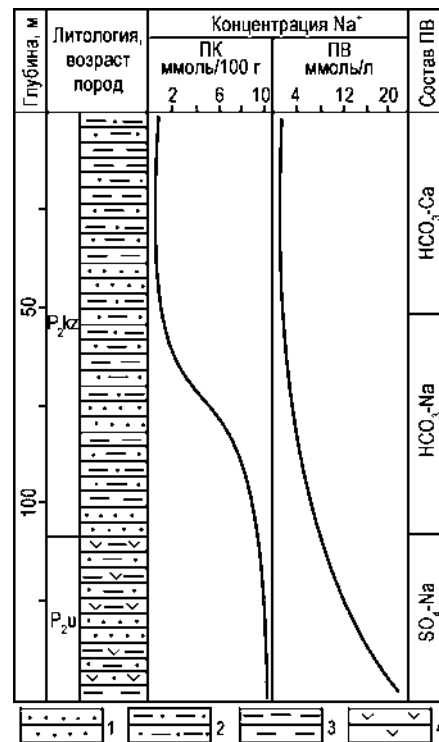


Рис. 4. Изменение концентрации натрия в ПК и подземных водах верхнепермских пород с глубиной

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

Обменно-адсорбционная природа гидрокарбонатных натриевых вод подтверждается также и результатами взаимодействия воды с верхнепермскими песчаниками, ПК которых богат адсорбированным натрием (0,2–0,3 г/100 г). При изготовлении водных вытяжек использовалась дождевая вода сульфатно-гидрокарбонатного магниево-кальциевого состава с минерализацией 72,6 мг/л и величиной pH 6,4, отобранная в исследуемом регионе. Ионы натрия в ней вообще отсутствовали. Соотношение воды и породы составляло 5:1. До опыта образец дробился до размеров преобладающей фракции породы. В ходе опытов с односуточной экспозицией за счет выщелачивания $CaCO_3$ из пород и последующего катионного обмена кальция воды на натрий ПК были получены содовые растворы (табл. 3), по составу близкие подземным водам, содержащимся в этих породах.

Ниже приведены сравнительные гидрогеохимические данные одного опыта:

$$\text{водная вытяжка} - M0,4 \frac{HCO^1 77 SO^1 17 Cl 6}{Na 98 Ca 2} \text{ pH } 8,8,$$

$$\text{подземные воды} - M0,6 \frac{HCO^1 89 SO^1 8 Cl 3}{Na 94 Ca 4 Mg 2} \text{ pH } 8,6.$$

Химический состав водных вытяжек из верхнепермских пород

№№ проб	Глубина отбора, м	Порода, возраст	рН	М, мг/л	Ингредиенты, мг/л, %-моль						Индекс состава вытяжек
					HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	
1	31	Аргиллит. P _{2n}	8,0	197,2	120,8 77,9	23,0 18,9	2,84 3,2	18,8 38,2	4,62 15,4	27,1 46,4	C ₁ ^{CaNa}
2	90	Песчаник. P _{3kz}	8,7	351,8	226,0 85,2	23,0 11,1	5,67 3,7	1,20 1,4	0,73 1,4	95,2 97,2	C ₁ ^{Na}
3	140	Песчаник. P _{2n}	8,8	390,9	234,0 76,5	42,3 17,5	10,6 6,0	2,0 2,2	– –	102,0 97,8	C ₁ ^{Na}
4	75	Песчаник. P _{2n}	8,4	218,9	100,1 57,3	54,8 39,9	2,84 2,8	16,4 30,5	– –	44,8 69,5	SC ₁ ^{CaNa}

Совершенно очевидно, что процессы гидролиза алюмосиликатов, протекающие по внутридиффузионному механизму и вследствие этого имеющие очень низкую скорость, не могли за столь короткое время взаимодействия воды с породой обеспечить образование содовой составляющей раствора. Сода в нем могла появиться только в результате быстротекущих обменно-адсорбционных процессов. Более низкая минерализация вытяжек по сравнению с подземными водами (на 0,2–0,4 г/л) объясняется небольшой продолжительностью эксперимента, при котором не достигается равновесия в системе «CaCO₃ – CO₂ – H₂O».

Выполненными исследованиями установлена полигенность содовых вод Южного Урала и Предуралья. Они образуются в результате различных литолого-гидрогеохимических процессов: в первом случае — гидролиза алюмосиликатов в кристаллических образованиях рифея — палеозоя, во втором — ионообменной адсорбции в терригенных глинистых осадках верхней перми.

Универсальной концепции содообразования в подземной гидросфере не существует. Решение проблемы происхождения содовых вод в том или ином регионе должно базироваться не только на общих геолого-гидрогеологических данных (структура, литология, фации и пр.), но и на результатах специальных литолого-гидрогеохимических исследований, включающих анализ ионно-солевого комплекса пород (поровые растворы, адсорбированные ионы, водорастворимые минералы) и физико-химическое моделирование в системе «вода — порода», максимально приближенное к природным условиям изучаемого региона. К сожалению, такие исследования пока не получили сколько-нибудь широкого развития. В подобной ситуации при выяснении происхождения содовых вод почти всегда будет оставаться гидрогеохимическая неопределенность и необходимость выбора альтернативных решений.

Литература:

- Абайханов У.И., Попов В.Г. Геохимические особенности и формирование углекислых минеральных вод Центрального Кавказа и Предкавказья // Отечественная геология. — 2010. — № 2. — С. 60–67.
- Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. — Уфа: Гилем, 2010. — 420 с.
- Аборенко Н.В. Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов // ДАН СССР. — 1985. — Т. 281, № 1. — С. 143–146.
- Алекин О.А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеоздат, 1970. — 442 с.
- Баталин Ю.В., Касимов Б.С., Станкевич Е.Ф. Месторождения природной соды и условия их образования. — М.: Недра, 1973. — 205 с.
- Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. — М.: Медгиз, 1956. — 228 с.
- Врублевский М.И. Углекислые воды юрской депрессии Западного Кавказа // Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. — Л., 1966. — С. 76–88.
- Гаррелс Р., Макензи Ф. Эволюция осадочных пород. — М.: Мир, 1974. — 211 с.
- Гедройц К.К. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1975. — 637 с.
- Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. — М.: Недра, 1992. — 286 с.
- Матвеева Л.А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов // Кора выветривания. — М., 1974. — Вып. 14. — С. 227–239.
- Матвеева Л.А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании и гипергенное рудообразование // Кора выветривания и гипергенное рудообразование. — М., 1977. — С. 123–133.
- Милло Ж. Геология глин. — М.: Недра, 1968. — 359 с.
- Пиккеринг Р.Д. Некоторые эксперименты по выщелачиванию трех силикатных бескварцевых пород и их значение для познания процессов латеритизации // Геология и минералогия бокситов. — М.: Мир, 1964. — С. 409–438.

Попов В.Г. Роль ионообменной адсорбции в формировании содовых вод Волго-Камского бассейна // Советская геология. – 1987. – № 12. – С. 105–112.

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

Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимические последствия ионообменных процессов в седиментационных бассейнах (на примере Волго-Уральского бассейна) // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 1. – С. 48–59.

Попов В.Г. Обменно-адсорбционная концепция в генетической гидрогеохимии // Ма-лы Международн. конф. – Ростов н/Д: ЮНЦ РАН, 2006. – С. 292–295.

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

Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Роль обменно-адсорбционных свойств глинистых пород в метаморфизации подземных вод // Геоэкология. – 1996. – № 1. – С. 85–97.

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

Посохов Е.В. Происхождение содовых вод в природе. – Л.: Гидрометеоздат, 1969. – 154 с.

Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зянгилов Р.С. и др. Грунтоведение. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 596 с.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1978. – 288 с.