

ЗОНАЛЬНОСТЬ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИТОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

© 2011 г. В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов

Институт геологии Уфимского научного центра РАН,
450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2
E-mail: hydro@ufaras.ru

Поступила в редакцию 05.05.2012 г.

На базе натуральных, экспериментальных и термодинамических исследований, выполненных в Волго-Уральском седиментационном бассейне, обсуждается проблема геохимической трансформации подземной гидросферы под влиянием ионного обмена в системе “вода–порода”. Показано, что ионообменные взаимодействия носят зональный характер и дифференцированы по глубине бассейна. В зоне гипергенеза под влиянием обменно-адсорбционных процессов формируются пресные $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и соленые $\text{SO}_4\text{-Na}$ воды. В зонах ката- и метагенеза гидрогеохимическая значимость обменной адсорбции резко снижается и главную роль в образовании Cl-Ca рассолов приобретает метасоматическая доломитизация известняков, относящаяся к категории обменно-абсорбционных процессов.

Ключевые слова: *подземные воды, ионообменные процессы, зональность, седиментационные бассейны, поглощенный комплекс.*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Среди проблем, стоящих перед современной генетической гидрогеохимией, одной из наиболее сложных является проблема метаморфизации подземных вод за счет обменно-сорбционных процессов с горными породами. Различные аспекты ее рассматривались многими отечественными и зарубежными специалистами в области геохимии, литологии, гидрогеологии и инженерной геологии (А.Н. Бунеев, К.К. Гедройц, Н.И. Горбунов, Э.Г. Дегенс, Дж. Драйвер, С.Р. Крайнов, Е.В. Пиннекер, Е.В. Посохов, Е.М. Сергеев, Н.М. Страхов и др.). Не раз обращались к ней и авторы настоящей статьи [5–7 и др.]. Однако, несмотря на более чем 50-летнюю историю исследований в этой области, еще целый ряд вопросов, касающихся кинетики и литолого-гидрогеохимических последствий ионообменных взаимодействий между твердой и жидкой фазами подземной гидросферы седиментационных бассейнов, не имеют однозначного решения и служат предметом дискуссий в специальной литературе.

К ионообменным процессам относятся обменно-адсорбционные и обменно-абсорбционные взаимодействия в системе “вода – порода”, сочетающие поглощение и воспроизводство растворенного вещества. Поэтому они вызывают изменение геохимического облика, как подземных вод, так и вмещающих их пород, т.е. формирование качественно нового состояния подземной гидросферы.

Кинетика и литолого-гидрогеохимические последствия ионного обмена между твердой и жид-

кой фазами подземной гидросферы контролируются изменяющимися с глубиной гидрогеодинамическими и P - T условиями, вследствие чего и сами процессы, и образующиеся в результате их геохимические типы подземных вод носят зональный характер.

Механизм обменной адсорбции заключается в эквивалентном стехиометрическом замещении ионами раствора ионов двойного электрического слоя глинистых минералов осадочных пород, вследствие чего последние переходят в раствор. Главными факторами, контролирующими интенсивность и направленность обменно-адсорбционных процессов между водой и породой, являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов и их концентрация в растворе и поглощенном комплексе (ПК) пород. Экспериментальным путем установлено [1, 3], что по энергии поглощения катионы образуют следующий ряд: $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$.

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 осадках, ПК которых является основным вместилищем обменных катионов. Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется двумя их главными особенностями, связанными с составом и структурой: удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей [8].

Двухслойные (1:1) алюмосиликаты групп каолинита, хлорита и галлуазита с небольшим межслойным расстоянием (~0.7 нм) имеют более низкую емкость ПК по сравнению с трехслойными (2:1) алюмосиликатами группы смектитов, имеющими большее расстояние между базальными поверхностями (до 20 нм) и обладающими подвижным характером кристаллической решетки. Поэтому в ряду глинистых минералов “каолинит–гидролюда–смектит” одновременно с ростом удельной поверхности (от 40 до 800 м²/г) происходит и увеличение емкости ПК (от 1–5 до 150–200 ммоль/100 г).

Состав поглощенных осадочными породами ионов в первую очередь определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому признаку выделяются два основных типа ПК – морской и континентальный, в первом из которых преобладают натрий и калий ($rNa + rK > rCa$), а во втором – кальций ($rCa > rNa + rK$). При смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные талассогенными растворами, генетически чуждых им метеогенных вод, обменные 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 быстротекущих гидрогеохимических процессов в гетерогенной системе “вода–терригенная порода” [3, 6]. 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 поддерживается 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 гидрогеодинамически подвижная зона гипергенеза, открытая для обмена веществом и энергией с внешней средой, наиболее благоприятна для протекания обменно-адсорбционных процессов в глинистых породах и метаморфизации заключенных в них подземных вод.

В конечном итоге масса катионов, которые могут потенциально поступить из ПК в подземные воды, регламентируется емкостью ПК и пористостью (n) терригенной породы. Влияние емкостных свойств твердой фазы на состав подземных вод очевиден: чем больше емкость ПК, тем более значимыми могут быть гидрогеохимические последствия обменно-адсорбционных процессов. Однако, не столь ясен вопрос, касающийся количественной оценки роли n в метаморфизации подземных

вод. Это связано с тем, что увеличение степени дисперсности осадочных пород ведет одновременно к росту, как емкости их ПК, так и n. Поэтому в ряду “песок–алеурит–глина” емкость ПК увеличивается от 5 до 100 ммоль/100 г, а n – от 0.2 до 0.8. Расчеты показали, что n пород может явиться более значимым фактором метаморфизации состава вод, чем емкостные свойства ПК пород. В любом случае увеличение объема обводненных пор при неизменной емкости ПК неизбежно должно сопровождаться уменьшением массы поступающих в раствор адсорбированных ионов.

В реальных литолого-гидрогеохимических условиях стратисферы (n – 0.05–0.7, емкость ПК – 1–100 ммоль/100 г, минерализация (M) подземных вод <500 г/дм³) масса катионов адсорбционного происхождения в них может варьировать в широких пределах – от первых десятков до тысяч ммоль/дм³. Ионообменные возможности осадочных пород с различной величиной n иллюстрирует рис. 1.

Чаще всего обменно-адсорбционные реакции привлекаются для объяснения формирования содовых, глауберовых и хлоркальциевых вод, которые, как правило, не могут образоваться за счет прямой экстракции соответствующих солей ввиду их исключительно редкой встречаемости в осадочных породах:

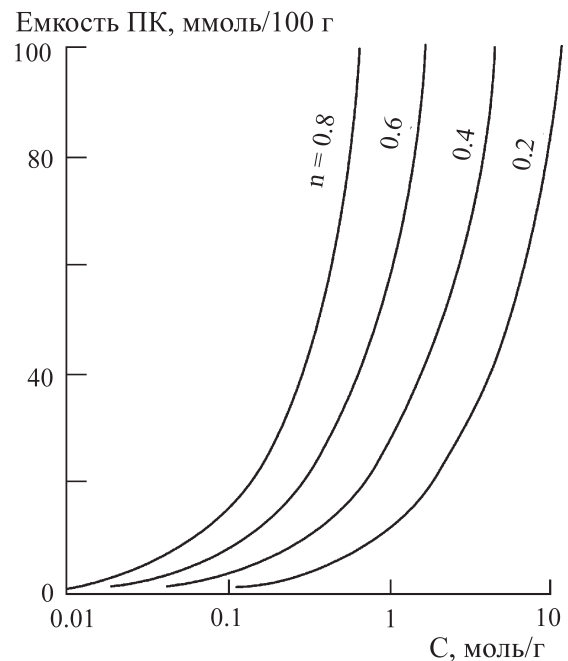
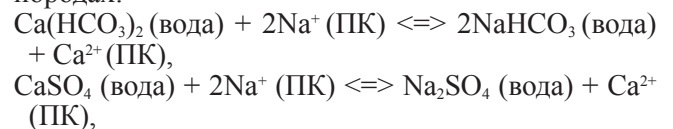
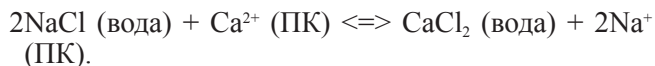
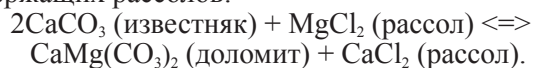


Рис. 1. Количество адсорбированных ионов С, поступающих в раствор в зависимости от емкости (ПК) и пористости (n) породы.



Как видно, эти процессы носят обратимый характер, но энергетически более выгодно протекание первой и второй реакции слева направо, а третьей – справа налево [4]. В связи с более высокой энергией поглощения Ca^{2+} по сравнению с Na^+ образующиеся при этом литолого-гидрогеохимические системы в природных условиях будут наиболее устойчивыми.

К обменно-абсорбционным явлениям в системе “вода – порода”, протекающим в напряженных P - T условиях, относятся альбитизация полевых шпатов, доломитизация известняков, анальцитизация цеолитов и некоторые другие процессы. Сущность их состоит в метасоматическом и изоморфном замещении катионов породы с крупными ионными радиусами катионами воды (рассола) с меньшими радиусами. В бассейнах с широким развитием карбонатных формаций, характерных, в частности, для Восточно-Европейской, Восточно-Сибирской, Северо-Американской платформ, среди названных процессов ведущее значение принадлежит метасоматической доломитизации известняков, протекающей при воздействии на них магнийсодержащих рассолов:



Так как ионный радиус Ca^{2+} (0.104 нм) выше, чем у Mg^{2+} (0.074 нм), приведенная реакция в общем случае геохимически наиболее оправдана при ее протекании слева направо. Важно подчеркнуть, что в связи с эквивалентным характером межфазовых взаимодействий с различными массами ионов Mg^{2+} (12.16) и Ca^{2+} (20.04) минерализация (M) подвергающихся метаморфизации рассолов не остается неизменной: при обмене Mg^{2+} на Ca^{2+} она увеличивается от 450 до 640 г/дм³. Именно с такой высокой M и были обнаружены **Cl-Ca рассолы** в палеозое Восточно-Сибирской и Северо-Американской платформ.

Участвующие в реакции доломитизации весьма крепкие **Cl-Mg рассолы генетически представляют** собой продукт сгушения маточной солеродной рапы эвапоритовых палеобассейнов до завершающих стадий галогенеза (галитовой, карналлитовой, бишофитовой). Концентрация Mg^{2+} при метаморфизации Cl-Mg рассолов и их преобразовании в Cl-Ca по реакции доломитизации, как показали экспериментальные [2] и натурные исследования, уменьшается от 120–80 до 5–1 г/дм³, а Ca^{2+} – возрастает от 0.1–2.4 до 50 г/дм³ и более. В связи с различием мольных объемов кальцита и доломита в ходе процессов доломитизации значительно увеличивается пористость (на 10–12%) и особенно проницаемость (на несколько порядков) исходной карбонатной породы, т.е. происходит формирование вторичных коллекторов нефти, газа и минеральных промышленных вод.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Основной объект настоящих исследований – Волго-Уральский седиментационный бассейн, являющийся одним из наиболее крупных среди геологических структур Восточно-Европейской платформы. Он отличается исключительным разнообразием литолого-фациальных и гидрогеохимических условий. Чехол бассейна сложен отложениями позднего протерозоя и фанерозоя; основную роль на большей части региона играют породы палеозоя (девон, карбон, пермь), среди которых преобладают карбонатные осадки морского происхождения мощностью до 2–3 км и более. Эвапориты (гипсы, каменные и калийные соли), как показатели рассольных палеоводоемов, слагают значительную часть (100–500 м и более) нижнепермского (кунгурского) разреза. Терригенный глинистый состав имеют полифациальные (прибрежно-морские, лагунные, континентальные) толщи поздней перми. Терригенные осадки также встречаются в отдельных стратиграфических подразделениях подсолевого палеозоя (верейский горизонт среднего карбона, нижняя часть визейского яруса нижнего карбона, эйфельский ярус среднего девона).

Кунгурской соленосной толщей осадочный чехол бассейна разделен на два гидрогеохимических этажа. Верхний этаж представлен сверху вниз пятью зонами кислородно-азотных (азотных, реже сероводородно-азотных) инфильтрационных вод: 1) $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ($M = 0.3\text{--}1$ г/дм³); 2) $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (0.5–1.2 г/дм³); 3) $\text{SO}_4\text{-Ca}$ (1–3 г/дм³); 4) $\text{SO}_4\text{-Na}$ (1.5–20 г/дм³) и 5) $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ (5–40 г/дм³). В кунгурских солях выделяется зона 6 – Cl-Na-Mg метаново-азотных рассолов ($M = 230\text{--}470$ г/дм³). В подкунгурском этаже гидрогеохимический разрез наращивается зонами 7 - Cl-Na-рассолов ($M = 36\text{--}320$ г/дм³) с газами H_2S , CO_2 , N_2 , CH_4 и 8 – Cl-Na-Ca-рассолов ($M = 200\text{--}330$ г/дм³ и более), в газовом составе которых преобладают N_2 и CH_4 . Гидрогеохимическая зональность верхнего этажа бассейна показана на рис. 2.

С глубиной по мере увеличения M и изменения состава газодных флюидов наблюдается рост T (до 50°C и выше) и P (до 30 МПа и более), снижение величин Eh (от +650 до –450 мВ) и pH (от 8.8 до 5.0).

Формирование $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, Cl-Na и **$\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ вод определяется растворением и экстракцией карбонатов, гипсов и каменных солей** при участии биохимических процессов, гидролиза алюмосиликатов и смешения вод. В образовании под- и надсолевых **Cl-Na рассолов принимают также участие** процессы молекулярной диффузии Na^+ и Cl^- из галита. Внутри- и межсолевые Cl-Na-Mg рассолы представляют собой слабоизмененную маточную рапу кунгурского солеродного бассейна, соответствующую галит-карналлитовой стадии галогенеза [7].

Что же касается $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод, а также Cl-Na-Ca рассолов, то природа их недостаточно яс-

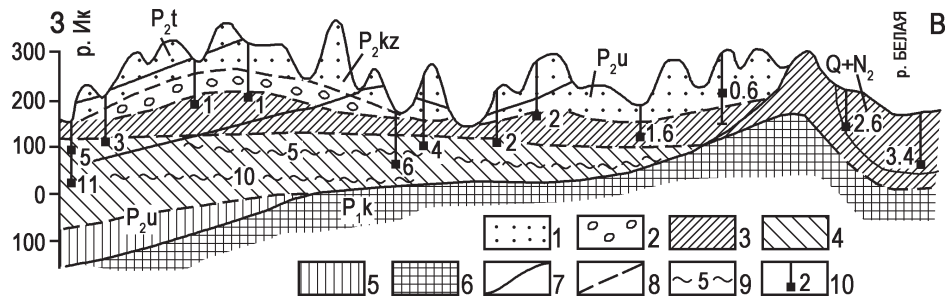


Рис. 2. Гидрогеохимический разрез Южного Предуралья.

1–5 – химический состав и минерализация подземных вод (г/дм³): 1 – HCO₃-Ca (0.3–0.8), 2 – HCO₃-Na (0.5–1.2), 3 – SO₄-Ca (1.0–3.0), 4 – SO₄-Na (1.5–15), 5 – SO₄-Cl-Ca-Na (>15); 6 – водоупорные кунгурские отложения; 7–8 границы: 7 – водоносных комплексов, 8 – гидрогеохимических зон; 9 – изолинии минерализации SO₄-Na вод, г/дм³; 10 – минерализация воды в интервале опробования, г/дм³.

на и трактуется различными исследователями по-разному. Для решения проблемы происхождения этих геохимических типов вод был выполнен анализ ПК терригенных пород палеозоя, позднего протерозоя и кайнозоя (>400 проб), проведены петрографические, термические и рентгеноструктурные исследования, а также экспериментальные работы, термодинамическое моделирование и литолого-гидрогеохимические балансовые расчеты в системе “вода–порода”.

ЗОНАЛЬНОСТЬ ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Результаты комплексных литолого-гидрогеохимических исследований показали, что обменно-адсорбционные свойства терригенных пород и их роль в метаморфизации подземных вод дифференцированы по глубине осадочного бассейна. Наиболее благоприятная обстановка для реализации процессов катионного обмена создалась в верхней части зоны гипергенеза, сложенной существенно глинистыми породами с большой емкостью ПК, что объясняется гидрослюдисто-сметкитовым составом слагающего их глинистого вещества. В гидрогеодинамически активных условиях обменно-адсорбционные процессы имеют направленный характер, вследствие чего оказывают сильное метаморфизирующее воздействие на состав подземных вод. Максимальные концентрации адсорбированных катионов (до 85 ммоль/100 г) наблюдаются у тонкодисперсных осадков – глин и аргиллитов. Емкость обмена песчаников и алевролитов обычно в 3–4 раза ниже. Установлено [6], что при емкости ПК = 20–30 ммоль/100 г и $n = 0.2$ в 1 л раствора может перейти >2000 ммоль (40 г) катионов, что значительно выше их фактической концентрации в подземных водах (до 250 ммоль/дм³, или 5 г/дм³).

Состав поглощенных оснований изменчив (%): Ca²⁺ 25–95, Mg²⁺ 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 части разреза (до 50 м), соответствующей зоне пресных HCO₃-Ca вод, в ПК доминирует Ca²⁺ (60–95%, или 0.3–1.3 г/100 г), а Na⁺ занимает подчиненное положение (1–7%, или 0.01–0.1 г/100 г). Величина $rCa/(rNa + rK)$ (r – концентрация ионов) равна 11–46, что отвечает континентальному типу ПК. Однако, учитывая гидрохимические особенности позднепермского литогенеза, выразившиеся в широком развитии соленых и слабосоленых (натриевых) водоемов, надо полагать, что ПК пород этой зоны был перерожден в мезозойско-кайнозойский субаэральный этап развития бассейна из ПК морского типа – $(rNa + rK) > rCa$.

На больших глубинах (50–150 м), в пределах зоны HCO₃-Na вод концентрация Na⁺ в ПК возрастает до 0.4 г/100 г, а Ca²⁺, напротив, снижается до 0.3–0.1 г/100 г. Величина отношения $rCa/(rNa + rK)$ низкая – (0.9–1.3).

Таким образом, по мере увеличения глубины натрия и кальций в подземных водах и ПК пород ведут себя разнонаправлено. Концентрация натрия и в растворе и в ПК твердой фазы растет, а кальция, напротив, уменьшается (рис. 3–6). Полное соответствие катионного состава ПК и подземных вод указывает на то, что *главным процессом, обеспечивающим формирование HCO₃-Na вод, является катионный обмен между водой и ПК пород.*

Методами физико-химического моделирования доказано [6], что HCO₃-Na воды с $M > 8–15$ г/дм³ (типа Боржом и Эссентуки) ионообменным путем могут образоваться в терригенных глинистых карбонатизированных породах с ПК Na типа, в углекислой водной среде (CO₂ – 1–3 г/дм³) при отсутствии в твердой фазе больших количеств сульфатов и хлоридов. Подобные условия свойственны молодым (киммерийско-альпийским) орогенам и плитам (Кавказ, Предкавказье, Западная Сибирь и др.), благоприятным для генерации CO₂ термо-

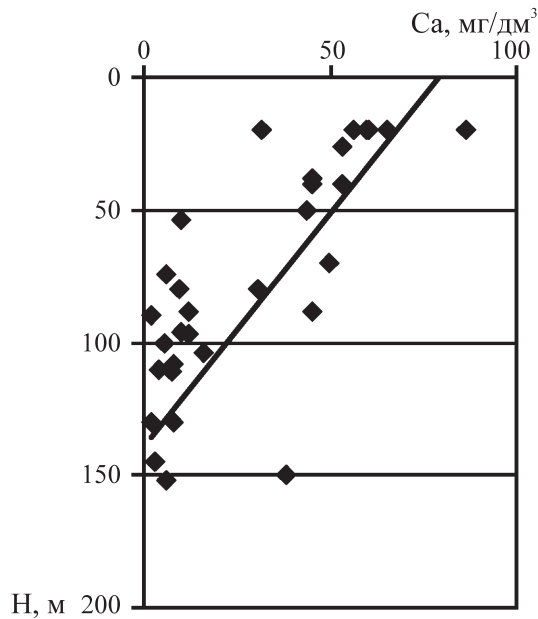


Рис. 3. Изменение концентрации кальция в подземных водах с глубиной.

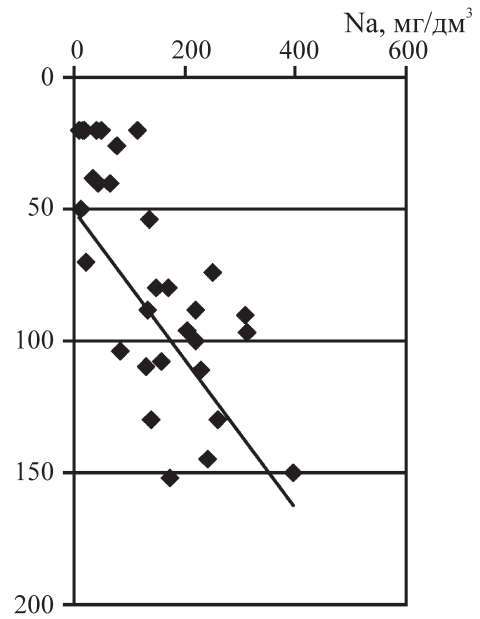


Рис. 4. Изменение концентрации натрия в подземных водах с глубиной.

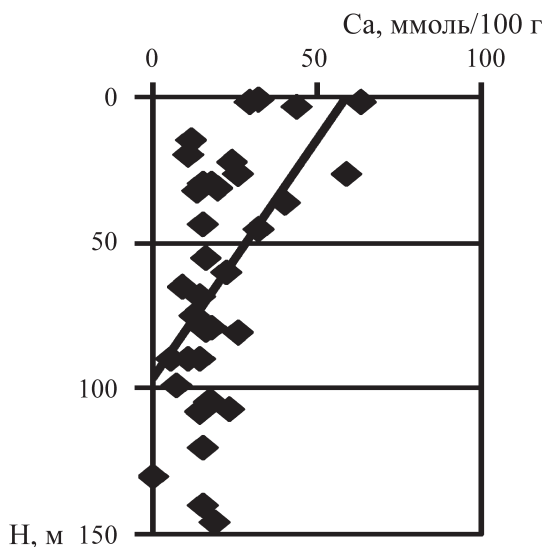


Рис. 5. Изменение концентрации кальция в ПК пород с глубиной.

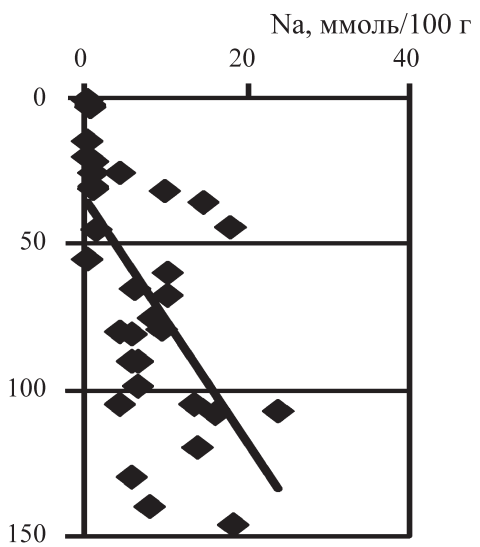


Рис. 6. Изменение концентрации натрия в ПК пород с глубиной.

метаморфическим и магматическим путем и восходящей миграции его в осадочные породы морского генезиса.

Отличительной особенностью зоны $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод служит ассоциация гипса и высоких концентраций Na^+ (до 0.6 г/100 г) в ПК терригенных толщ. Коэффициент $r_{\text{Ca}}/(r_{\text{Na}} + r_{\text{K}})$ обычно составляет 0.83–0.97. Экспериментально установлено, что при отсутствии в породах обменных ионов Na^+ образования $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод не происходит. В этом случае формируются $\text{SO}_4\text{-Ca}$ растворы с $M = 2\text{--}3$ г/дм³, регламентируемой растворимостью гипса. Эти дан-

ные однозначно свидетельствуют об обменно-адсорбционной природе $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод. Относительно высокая M вод (до 20 г/дм³) объясняется тем, что процессы экстракции гипса и ионного обмена Ca^{2+} воды на адсорбированный Na^+ , как и в случае формирования высокоминерализованных углекислых содовых вод, в гидродинамически подвижной среде не одноактны; они имеют многоступенчатый поступательный характер, обеспечивающий накопление в растворе больших количеств Na_2SO_4 . Методом многократных водных вытяжек с одновременным контролем состава гидратированных и ад-

сорбированных катионов, а также емкости ПК, доказано, что именно *благодаря двум взаимосвязанным и взаимообусловленным процессам, стимулирующим друг друга, – катионному обмену, ведущему к появлению в растворе Na_2SO_4 , и экстракции образующейся $\text{SO}_4\text{-Na}$ водой новой порции CaSO_4 – и происходит формирование $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод с высокой M* [6]. Поэтому бытующее в гидрогеохимической литературе заключение о равенстве M исходного и конечного растворов при ионном обмене справедливо только для статических условий, при которых этот процесс реализуется в одном объеме воды.

Однако и в данной ситуации, несмотря на большие резервы в породах гипса и адсорбированного Na^+ , рост M раствора и накопление в нем Na_2SO_4 происходит только до определенного предела: в опытах соответственно до 10–12 и 9–9.5 г/дм³. Причина этого заключается в снижении растворимости CaSO_4 (от 1.46 до 0.44 г/дм³) и уменьшении количества вытесняемого из ПК в раствор Na^+ (от 92 до 12 мг/100 г), вызывающих затухание ионообменного процесса. При $M = 15\text{--}17$ г/дм³ (близкой к предельной M для $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод региона), растворение CaSO_4 завершается и литолого-гидрогеохимическая система “ Na_2SO_4 (раствор)– CaSO_4 (порода)–ПК” приходит в равновесное состояние.

В нижнем этаже бассейна, в гидродинамическом отношении отвечающем зонам весьма затрудненного водообмена и квазизастойного режима, а в литолого-геохимическом – нижней части зоны гипергенеза, зонам ката- и метagenеза (глубина >1000–1500 м), влияние обменной адсорбции на состав рассолов неизбежно снижается, поскольку параллельно с ростом их M (до 300–350 г/дм³) происходит резкое падение емкости ПК пород палеозоя и позднего протерозоя (до 5–1 ммоль/100 г). Это обусловлено литификацией пород, упрощением структуры глинистых минералов в ряду смектит–гидрослюда–хлорит, а также физико-химическими условиями глубокопогруженных зон бассейна. Решающая роль при этом принадлежит $P\text{-}T$ параметрам, а также геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их в необменное состояние.

На рис. 7 показана типичная для Волго-Уральского бассейна литолого-гидрогеохимическая ситуация, при которой концентрация катионов в подземных водах с глубиной растет от долей до 5 моль/дм³. Параллельно происходит уменьшение n и емкости ПК пород, соответственно, от 0.3 и 30 ммоль/100 г у поверхности до 0.1 и 1 ммоль/100 г на глубине 5 км. Как видно, на глубине ~ 800 м находится узловая точка, в которой пересекаются кривые поведения гидратированных и адсорбированных катионов. В вышележащих горизонтах емкости ПК пород вполне достаточно для полной метаморфизации вод с $M < 50$ г/дм³. На больших глубинах масса адсорбированных катионов, которые могут быть

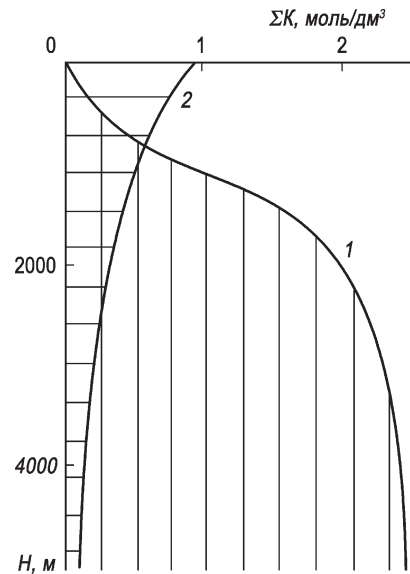


Рис. 7. Изменение с глубиной концентраций гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, вытесняемых из ПК в подземные воды (кривая 2).

потенциально вытеснены из ПК в подземные воды, не может обеспечить формирование катионного состава не только рассолов, но и соленых вод.

Расчетные данные хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментальных работ по метаморфизации Cl-Na-Mg ($M = 100$ г/дм³), Cl-Na ($M = 200$ г/дм³) и Cl-Ca-Na ($M = 240$ г/дм³) рассолов в терригенных породах среднего девона (D_2), нижнего и среднего карбона (C_1 и C_2). Емкость ПК их – 4–12 ммоль/100 г, среди адсорбированных ионов преобладает кальций ($r\text{Ca}/(r\text{Na} + r\text{K}) = 4\text{--}10$). Приготавливались и анализировались пятикратные рассольные вытяжки из измельченных и отмытых от легкорастворимых солей свежих навесок пород с соотношением жидкой и твердой фаз 2:1.

Основной вывод, полученный в результате экспериментов, заключается в том, что заметного накопления Ca^{2+} при взаимодействии указанных фаз не происходит (рис. 8). В бескальциевых Mg и Na-Mg рассолах концентрация Ca^{2+} в заключительных вытяжках составила всего 0.3–1.8 г/дм³ (0.4–6.4%). В опытах же с наиболее крепким Ca-Na рассолом содержание Ca^{2+} вообще не увеличилось и осталось на уровне исходного рассола (12.2 г/дм³). Не претерпел изменений и состав ПК участвовавших в реакциях пород.

ЛИТОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ДОЛОМИТИЗАЦИИ

В существующих литолого-минералогических условиях Волго-Уральского бассейна главная роль

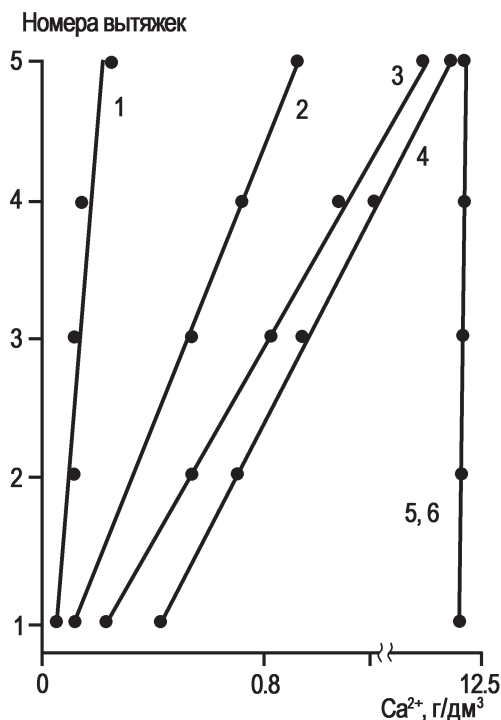


Рис. 8. Результаты опытов по взаимодействию кальция в модельных растворах.

1 – Cl-Na рассола с аргиллитом C₂, 2 – Cl-Na рассола с аргиллитом C₁, 3 – Cl-Na рассола с аргиллитом D₂, 4 – Cl-Mg рассола с аргиллитом C₂, 5, 6 – Cl-Ca-Na рассола с аргиллитами C₂ и C₁.

в формировании Cl-Na-Ca рассолов принадлежит не ад- и абсорбционным процессам в терригенных породах, а метасоматической доломитизации известняков палеозоя и докембрия. Она происходила по механизму плотностной (концентрационной) конвекции тяжелых ($\rho = 1.29\text{--}1.37 \text{ г/см}^3$) Cl-Mg маточных рассолов преимущественно из пермских эвапоритовых палеоводоемов в среду более легких ($\rho = 1.02\text{--}1.13 \text{ г/дм}^3$) талассогенных Cl-Na рассолов, насыщающих нижележащие палеозойские и протерозойские отложения. Этот процесс сопровождался частичным смешением вод различного состава и вытеснением формационных флюидов в бассейн седиментации [5].

Способность рассолов к доломитизации известняков оценивается полученным из закона действующих масс уравнением:

$$\alpha_{\text{Mg}^{2+}}/\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \text{гMg/гCa} \times \gamma_{\text{Mg}^{2+}}/\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \text{ПРд/ПРк},$$

где $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}$ – активность ионов Ca²⁺ и Mg²⁺; гCa и гMg – концентрации ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, моль/дм³; $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ – коэффициенты активности ионов Ca²⁺ и Mg²⁺; ПРк и ПРд – произведения растворимости кальцита и доломита.

Если отношение активностей Mg²⁺ и Ca²⁺ ($\xi = \alpha_{\text{Mg}^{2+}}/\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$) больше отношения произведения растворимости доломита и кальцита ($\xi > \text{ПРд/ПРк}$), наиболее вероятным процессом является образо-

вание доломита за счет замещения Ca²⁺ в кристаллической решетке известняков на Mg²⁺ рассола. В противном случае раствор будет недонасыщен по CaCO₃·MgCO₃, и возможно растворение твердой фазы – доломита (или снижение степени доломитизации карбонатной породы).

Термодинамический анализ способности различных геохимических типов рассолов региона к доломитизации известняков дал следующие результаты. Максимальную величину ξ (>100–400) имеют Cl-Mg рассолы на стадии садки гипса и галита (для нормальной морской воды $\xi = 5.6$). Она тем больше, чем выше концентрация Mg²⁺ в растворе и коэффициент гMg/гCa. Величина отношения ПРд/ПРк для рассолов этого типа составляет 13.4–13.7 и ξ более чем на порядок выше отношения ПРд/ПРк. Следовательно, Cl-Mg рассолы обладают высокой способностью к образованию метасоматических доломитов.

Седиментогенно-эпигенетические подсолевые Cl-Na-Ca рассолы имеют очень низкую величину коэффициента метаморфизации гMg/гCa (0.05–0.2). Величина отношения активностей щелочноземельных компонентов ξ для них составляет 0.16–0.33, что на 1–2 порядка меньше величины ПРд/ПРк. Это указывает на теоретическую возможность протекания процесса раздоломичивания (снижения содержания Mg²⁺ в доломитизированных известняках и эпигенетических доломитах). Однако, судя по всему, этот процесс в гидрогеодинамически пассивной среде не получил сколько-нибудь существенного развития и система “карбонатные породы–Cl-Na-Ca рассолы” в современную эпоху находится в состоянии близком к термодинамическому равновесию.

Не способны к образованию метасоматических доломитов и инфильтрогенные Cl-Na рассолы выщелачивания, которым свойственны также довольно низкие значения ξ (0.56–0.83).

Геоисторически длительные метасоматические процессы вызвали кардинальные изменения подсолевых карбонатных толщ Волго-Уральского бассейна. Они заключаются в образовании вторичных (эпигенетических) доломитов, которые широко развиты в палеозойских отложениях. В них установлены явные черты вторичных изменений: метасоматоз кальцита доломитом, сильная изменчивость степени доломитизации, ее селективный характер в зависимости от структурных и генетических особенностей известняков.

Суммарная мощность вторично доломитизированных пород в отдельных стратиграфических подразделениях палеозоя колеблется от единиц до 140 м, а в рифее достигает нескольких сотен метров. Общая мощность их в пределах различных частей бассейна изменяется от 160 до 400 м, т.е. до 20–30% от мощности палеозойской толщи. Содержание Mg²⁺ в породах в среднем составляет 5%

(в хемогенном доломите оно равно 13.2%). Литолого-фациальный анализ карбонатных толщ и балансовые гидрогеохимические расчеты показали соответствие масс Ca^{2+} в рассолах и Mg^{2+} в диа- и эпигенетических доломитах [7]. Следовательно, количества кальция, высвобождающегося из известняков при метасоматических процессах, вполне достаточно для образования хлоркальциевых рассолов соответствующего геохимического облика в осадочном чехле бассейна.

Процессы метасоматической доломитизации известняков в природных условиях реализуются в масштабах геологического времени, поскольку протекают по внутридиффузионному механизму. Поэтому не случайно, что величина отношения $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ в седиментогенных рассолах закономерно растет с глубиной, по мере увеличения продолжительности взаимодействия рассолов с карбонатными породами. Наиболее метаморфизованные Cl-Na-Ca рассолы Волго-Уральского бассейна в настоящее время имеют очень высокую величину кальций-магниевого коэффициента (4–20), свидетельствующую о давно завершившемся процессе замещения кальция известняков магнием рассолов (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований дают основание констатировать, что ионообменные взаимодействия в гетерогенной системе “вода–порода” носят отчетливо выраженный зональный характер и оказывают большое влияние на литолого-гидрогеохимическое состояние седиментационного бассейна. Обменно-адсорбционные процессы в терригенных верхнепермских осадках с морским обликом ПК сыграли решающую роль в образовании $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод, залегающих в пределах зоны гипергенеза (на глубине <300–500 м).

Формирование Cl-Na-Ca рассолов, доминирующих в зонах ката- и метагенеза (глубина >1000–1500 м), произошло под влиянием плотностной (концентрационной) конвекции маточной Cl-Na-Mg рапы преимущественно из нижнепермских эвапоритовых палеоводоемов в подстилающие толщи палеозоя и позднего протерозоя. Конвективное погружение высокоминерализованных солеродных рассолов в терригенно-карбонатную среду сопровождалось обменно-адсорбционными процессами, среди которых главная роль в метаморфизации рассолов принадлежала процессам метасоматической доломитизации известняков. В исследуемом регионе эти процессы начались, судя по всему, в девоне, когда появились первые солеродные бассейны. Однако наиболее интенсивно они протекали на стадии

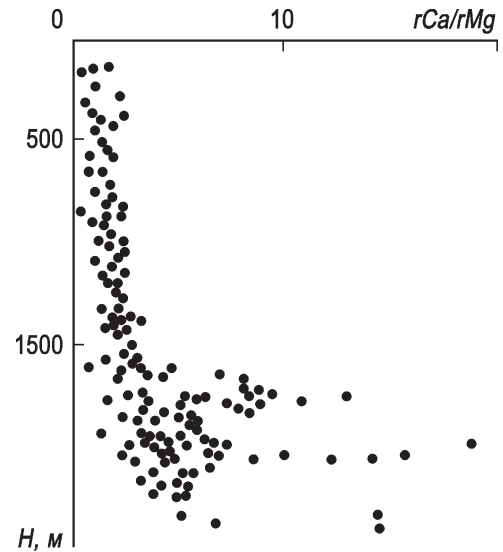


Рис. 9. Изменение величины отношения $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ рассолов с глубиной.

существования пермского эвапоритового бассейна (в течение десятков–первых сотен тысяч лет), после чего продолжались геологически длительное время в эпигенетическую стадию преобразования соленосных, карбонатных и терригенных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аборенко Н.В.* Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281, № 1. С. 143–146.
2. *Власова Н.К., Валяшко М.Г.* Экспериментальное исследование по генезису хлоркальциевых вод // Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М.: ВСЕГИНГЕО, 1969. С. 121–125.
3. *Гедройц К.К.* Избранные научные труды. М.: Наука, 1975. 637 с.
4. *Лебедев В.И.* Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлоркальциевых вод // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 237–248.
5. *Попов В.Г.* Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 4. С. 413–420.
6. *Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., Тугуши И.Н.* Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере. Уфа: БНЦ УрО РАН, 1992. 156 с.
7. *Попов В.Г., Носарева С.П.* Геохимическая зональность и происхождение рассолов Предуралья. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 272 с.
8. *Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С.* Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 1971. 596 с.

Рецензент О.Н. Грязнов

Zoning of ion-exchange process in lithological-hydrogeochemical systems of sedimentary basins

V. G. Popov, R. F. Abdrakhmanov

Institute of Geology, Ufa Scientific Center of RAS

On the basis of field, experimental and thermodynamic studies carried out in the Volga-Ural sedimentary basin the issue of the geochemical transformations of the underground hydrosphere under the influence of ion exchange in the system “water–rock” is discussed. It is shown that ion-exchange interactions are zonal and differentiated by the depth of sedimentary basin. In the supergene zone under the influence of the exchange-adsorption processes are generated fresh ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) and salt ($\text{SO}_4\text{-Na}$) water. In areas of kata- and metagenesis the significance of exchange adsorption decreases sharply and the main role in the formation of Cl-Ca brines passes to metasomatic dolomitization of limestones, which are belong to the category of exchange-absorption processes.

Key words: ground water, ion-exchange processes, zoning, sedimentary basins, absorbed complex.