

VI. ГИДРОГЕОЛОГИЯ, ГЕОЛОГИЯ КАРСТА

УДК 556.314:541.183

В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов

ВВЕДЕНИЕ В ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННУЮ КОНЦЕПЦИЮ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД: СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ, КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ

Аннотация. На основе комплексных литолого-гидрогеохимических исследований установлено, 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 создавалась в верхней части зоны гипергенеза, сложенной существенно глинистыми породами с большой емкостью ПК, что объясняется гидрослюдисто-сметкитовым составом слагающего их глинистого вещества.

Ключевые слова: ионообменные процессы, подземные воды, Волго-Уральский седиментационный бассейн, адсорбция, глинистые минералы, поглощенный комплекс.

Среди теоретических проблем, в равной степени относящихся как к гидрогеологии, так и к литологии, минералогии, инженерной геологии, химии и другим естественным наукам, одной из наиболее сложных и дискуссионных является проблема эпигенетических преобразований вещественного состава подземных вод и горных пород за счет обменно-адсорбционных процессов. Различные аспекты ее рассматривались в работах А.Н. Бунеева, К.К. Гедройца, Н.И. Горбунова, Э.Г. Дегенса, Дж. Дривера, Л.Н. Капченко, С.Р. Крайнова, В.И. Лебедева, Е.В. Посохова и других отечественных и зарубежных исследователей. Не раз обращались к ней и авторы настоящей статьи [Попов, 1990, 2000, 2004; Попов и др., 1992; Абдрахманов, Попов, 1999, 2010].

Обменно-адсорбционные процессы в многокомпонентной гетерогенной системе «вода – порода – газ – органическое вещество» по своему механизму и характеру воздействия на состав подземных вод занимают особое место в генетической гидрогеохимии. Это главным образом поверхностное явление, поскольку протекает на внешних гранях и сколах глинистых минералов осадочных пород и лишь отчасти проникает в их внутреннюю структуру (кристаллическую решетку породообразующих минералов). Литолого-гидрогеохимические последствия, реализующихся в гидростратифере (подземной гидросфере седиментационных бассейнов), сопряженных конгруэнтно-инконгруэнтных процессов экстракции из пород водорастворимых сое-

динений и ионообменной адсорбции, двоякие. Они заключаются как в коренной метаморфизации состава подземных вод, ведущей к появлению их новых геохимических типов, так и к изменению минерального состава водовмещающих пород. Иначе говоря, обменно-адсорбционные взаимодействия в реальных литолого-гидрогеохимических системах осадочных бассейнов, наряду с окислительно-восстановительными, биохимическими реакциями и радиоактивным распадом, сочетают поглощение и воспроизводство растворенного вещества. И в этом, как считается, состоит один из главных аспектов геологической деятельности подземных вод в литосфере.

Среди целого ряда физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, определяющих интенсивность и направленность ионообменных процессов между водой и породой (РТ-параметры, рН водной среды, динамика подземных вод и др.), главными являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов и их концентрация в растворе и поглощенном комплексе (ПК) пород. Теоретическими и экспериментальными исследованиями [Горбунов, 1948; Гедройц, 1975; Аборенко, 1985] установлено, что энергия поглощения катионов снижается с уменьшением их валентности, а для равнозарядных ионов — с сокращением атомного радиуса в соответствии со следующим рядом: $H^+ > Al^{3+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > NH_4^+$.

Особую роль в обменно-адсорбционных явлениях играет ион водорода, источником которого в зоне гипергенеза является диссоциация угольной кислоты и частично самой воды. Энергия поглоще-

ния H^+ выше не только одновалентных, но и двух-, трехвалентных катионов, поэтому он, прочно закрепляясь на обменных позициях, препятствует вхождению в ПК других катионов раствора. Доказано, что наиболее высокими обменно-адсорбционными свойствами обладают высокодисперсные глинистые породы с размером частиц $<10^{-3}$ мм, а также минеральные и органические коллоиды (частицы размером 10^{-4} – 10^{-6} мм), обладающие огромной удельной поверхностью ($10n$ – $100n$ м²/г). Поэтому максимальный гидрогеохимический эффект обменно-адсорбционные процессы имеют в пористых терригенных существенно глинистых отложениях, ПК которых является основным местом обмена 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; Челищев, 1973].

Глины являются сложными многокомпонентными высокодисперсными динамично развивающимися системами, имеющими различную фациально-формационную принадлежность. Это одни из наиболее распространенных осадочных пород, слагающие до 60–80% мощности разреза седиментационных бассейнов платформенных областей, межгорных и внутригорных впадин. Входящие в их состав глинистые минералы по химическому составу представляют собой водные слоистые и слоисто-цепочечные алюмосиликаты. Суммарное содержание глинозема (Al_2O_3), кремнезема (SiO_2) и кристаллизационной воды в глинах достигает 75–90%. Остальная часть приходится преимущественно на долю натрия, калия, кальция, магния и железа. В зависимости от характера элементарных структурных слоев, представленных кремнекислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами, содержащими в кристаллической решетке ионы магния, железа и гидроксила, глинистые минералы подразделяются на семейства [Дегенс, 1967; Горбунов, 1974; Осипов и др., 1989]. Большинство минералов глин представлено различными сочетаниями тетраэдрической и октаэдрической сеток, образующими двух-, трех- и четырехэтажные слои типов 1:1, 2:1 и 2:1+0:1 (2:2), а также смешанослойные образования, состоящие из нескольких разнотипных слоев.

Двухэтажные алюмосиликаты группы галлуазита и каолинита (кроме каолинита в нее также входят накрит и диккит) имеют жесткую кристаллическую решетку типа 1:1 с небольшим межслоевым расстоянием ($\sim 0,7$ нм), что препятствует внедрению гидратированных катионов в межпакетные про-

странства их структуры. Вследствие этого каолинит ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$) — наиболее распространенный в этой группе минерал — очень слабо набухает и трудно диспергируется, а межпакетные промежутки минерала не участвуют в ионном обмене. Слабо участвуют в нем и базальные поверхности. В силу этих обстоятельств адсорбционные процессы протекают главным образом на боковых сколах решетки, где локализуется основная масса обменных катионов, компенсирующих оборванные валентные связи октаэдрических слоев ($Si-O-Si$, $OH-Al-OH$). Явления изоморфного замещения, создающие некомпенсированные электрические заряды, не свойственны минералам группы каолинита. Удельная поверхность их, доступная для взаимодействия с раствором, составляет всего 8–20 м²/г, а емкость ПК — 1–10 ммоль/100 г.

Трехэтажные (2:1) глинистые минералы группы смектитов (монтмориллонит, вермикулит, бентонит, бейделлит, нонтронит, соконит, сапонит) в противоположность каолиниту отличаются меньшей силой ионной связи между пакетами, сильно диспергируются и обладают свойством внутрикристаллического набухания. Наиболее распространенным среди них является монтмориллонит ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_4$), имеющий подвижную кристаллическую решетку. Межслоевое (базальное) расстояние минерала изменяется в довольно широких пределах — от 1–5 нм (для Са-монтмориллонита) до 15–20 нм (для Na-монтмориллонита). Размер заполненного водой межслоевого пространства определяется составом и количеством находящихся в нем адсорбированных катионов. Двухвалентные катионы (кальций и магний) увеличивают силу притяжения между пакетами, тем самым уменьшают количество связанной межслоевой воды. В то же время одновалентные катионы (натрий и калий) вызывают меньшую силу адсорбционного притяжения и позволяют большему количеству воды находиться между пластинами. Поэтому Са-монтмориллонит хуже диспергируется и набухает, чем натриевый. Гидрофильность монтмориллонита связана не только со структурными особенностями минерала (подвижной кристаллической решеткой), но и с его высокой дисперсностью. Содержание коллоидной фракции (10^{-4} – 10^{-6} мм) достигает 50%.

Благодаря подвижной кристаллической решетке, а также наличию в структуре минералов группы смектитов некомпенсированных зарядов, вызванных явлениями гетеровалентного изоморфизма ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ — в тетраэдрических сетках, $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ — 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 обменных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), способных к обратимому эквивалентному межфазовому обмену с катионами, находящимися в растворе. Оставшееся количество обменных ионов находится на внешних поверхностях и механически оборванных краях (ребрах) кристаллов монтмориллонита, которые имеют форму тонких плоских пластинок, напоминающих чешуйки слюды.

Среди катионов, находящихся в межслоевом пространстве трехэтажных минералов, главную роль играют натрий и кальций, которые, как указывалось, определяют формирование соответственно натриевых и кальциевых монтмориллонитов (рис. 1).

Образование Na- и Ca-монтмориллонита зависит от палеогидрохимических условий бассейна седиментации. В талассогенных бассейнах с солеными и рассольными водами хлоридного натриевого состава на глинистых частицах закрепляются адсорбированные из раствора натрий и калий, а в континентальных пресноводных на них осаждаются щелочноземельные элементы — кальций и магний.

Удельная поверхность смектитовых минералов достигает огромной величины (600–840 м²/г). Общая емкость обменного комплекса монтмориллонита составляет 80–150 ммоль/100 г.

Гидроslюдистые минералы (гидромусковит, гидробиотит, глауконит, иллит и др.) по обменно-адсорбционным свойствам занимают промежуточное положение между минералами групп каолинита и смектитов: величина удельной поверхности их — 30–180 м²/г, емкость поглощенного комплекса — 10–40 ммоль/100 г. Структурная формула иллита (в зарубежной литературе называемого гидрослюдой) — $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_8\text{-}_4\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Структура гидрослюд близка к таковой монтмориллонита. Однако у гидрослюд заряд располагается близко к поверхности структурного слоя и приходится на элементарную ячейку. Благодаря этим особенностям соседние слои в гидрослюдах прочно связаны межслоевыми катионами за счет ионных сил, и полярные молекулы не могут проникнуть между ними и вызвать расширение решетки. Поэтому гидрослюды имеют ненабухающую кристаллическую решетку типа 2:1, в которую не способны проникнуть молекулы воды. Толщина

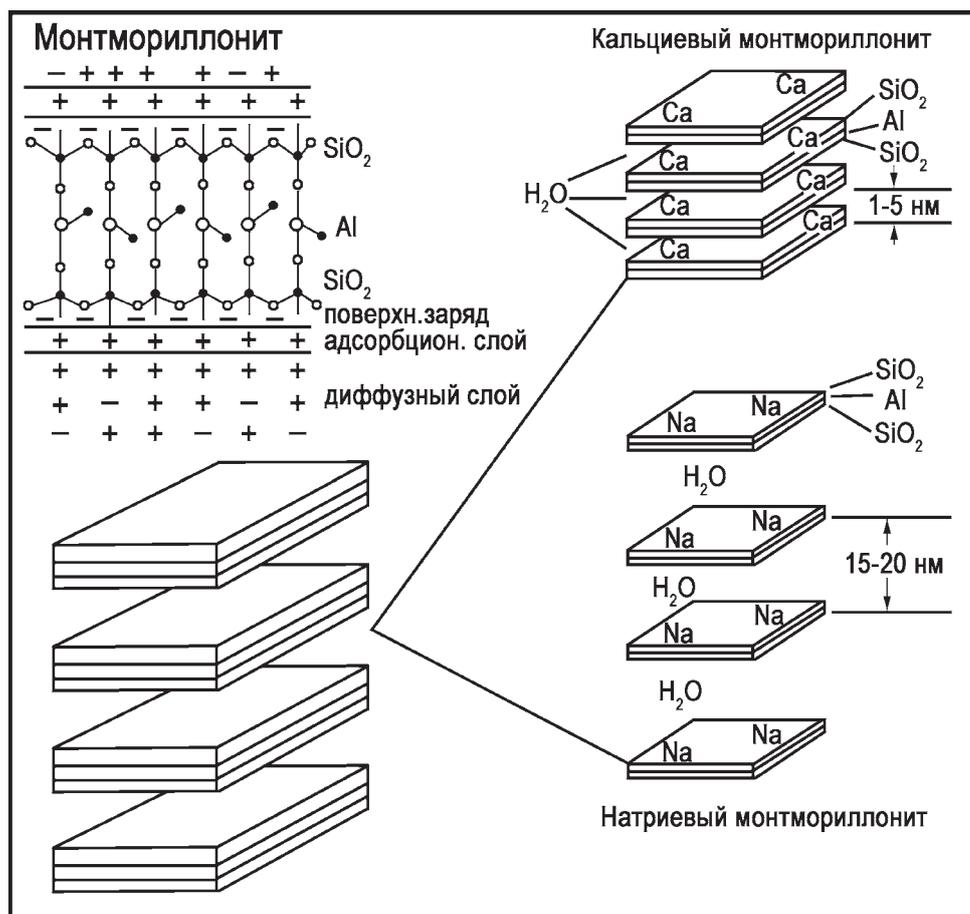


Рис. 1. Схема строения кальциевого и натриевого монтмориллонита

межслоевых промежутков слюд составляет ~0,3 нм. В структуре гидрослюд широко развиты гетеро-валентные 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.

Семейство четырехэтажных глинистых минералов, имеющих структуру типа 2:2, представлено хлоритами. Они состоят из пакетов положительно заряженных гидрослюдистых слоев и несущих отрицательный заряд бруситовых ($Mg_3(OH)_6$), жестко соединенных между собой. Это обстоятельство, а также относительно низкая дисперсность определяют невысокие ионообменные свойства минералов (<10 ммоль/100 г).

Смешанослойные минералы в глинистых породах развиты весьма широко. Они состоят из чередующихся неразбухающих и разбухающих пакетов. Среди них преобладают монтмориллонит-гидрослюдистые образования, встречаются монтмориллонит-вермикулитовые, хлорит-монтмориллонитовые, хлорит-гидрослюдистые и др. Вследствие сложного состава емкость ПК минералов этой группы крайне непостоянна.

Из изложенного видно, что в ряду глинистых минералов «каолинит – гидрослюда – монтмориллонит» одновременно с ростом удельной поверхности (от 40 до 800 м²/г) и межслоевых промежутков от 0,3–0,7 до 15–20 нм происходит увеличение емкости поглощения — от 1–5 до 150–200 ммоль/100 г (табл., рис. 2).

Таблица
Емкость поглощенного комплекса глинистых минералов

Минерал	Емкость ПК, ммоль/100 г
Na-монтмориллонит	80–150
Вермикулит	120–200
Гидрослюда	10–40
Каолинит	1–10
Хлорит	<10

Состав поглощенных осадочными породами оснований изначально определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому признаку выделяются [Бунеев, 1956] два основных генетических типа ПК осадочных пород — морской и континентальный, в первом из которых преобладают натрий и калий ($rNa+rK > rCa$), а во втором — кальций ($rCa > rNa+rK$). В геологической истории

Земли главным бассейном осадконакопления на протяжении по меньшей мере 3,8 млрд лет (поздний протерозой – палеозой) был Мировой океан. Вода его, согласно концепции относительного постоянства геохимического режима океана, имела хлоридный натриевый состав с соотношением главных катионов $Na:Mg:Ca = 79:18:3$. Исходя из этого, можно достаточно уверенно полагать, что в ПК глинистых осадков, отлагавшихся в прибрежной и глубоководной зонах морских и лагунно-морских палеобассейнов, преобладающим катионом был натрий. При смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные седиментогенными (талассогенными) растворами генетически чуждых им инфильтrogenных (метеогенных) вод, обменно-адсорбционные процессы в общем случае идут в направлении насыщения ПК катионами с более высокой энергией поглощения (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и накопления в растворе ионов с меньшей адсорбционной активностью (Na^+ , K^+). Эти процессы, так или иначе, контролируются геотектоническим фактором, который определяет условия седиментации и смену в истории Земли морских и континентальных обстановок и соответствующих им элизионных и инфильтрационных этапов гидрогеологического развития.

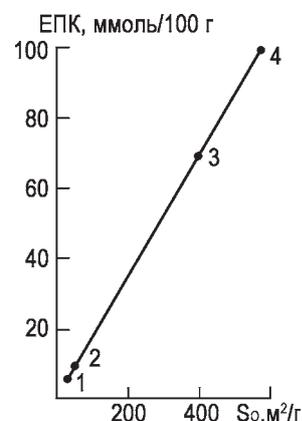


Рис. 2. Зависимость емкости поглощенного комплекса (ЕПК) минерала от величины его удельной поверхности (S_0) [Злочевская и др., 1986]

1 — каолинит, 2 — гидрослюда, 3 — Ca-монтмориллонит, 4 — Na-монтмориллонит

Нет сомнений в том, что в постседиментационный период эволюции осадочных бассейнов, с превращением их в материковую сушу, судьба катионов, адсорбированных терригенными глинистыми породами, зависит от степени и характера их эпигенетических преобразований. В процессе литогенеза, включающего седиментогенез, различные

этапы диагенеза, катагенеза и метагенеза, глинистые осадки проходят последовательно стадии илов, собственно глин, аргиллитов, глинистых сланцев, филлитов и кристаллических сланцев. При этом наблюдается снижение пористости пород (от 0,9–0,7 у поверхности до 0,1–0,01 на глубине 3–5 км), выделение свободной и физически связанной (адсорбированной и межслоевой) воды, изменение структуры и состава глинистых минералов. Динамика этого процесса, на примере монтмориллонита, по данным Пауэрса [Powers, 1959], Перри и Хауэра [Perry, Hower, 1972], следующая.

В интервале глубин от поверхности до 0,7–1 км, соответствующем зоне протокатагенеза, из геохимически стабильного в зоне гипергенеза монтмориллонита удаляется главным образом свободная вода за счет уменьшения пористости глин от 0,9 до 0,3. На стадии мезокатагенеза по мере погружения пород на глубину 2,0–2,7 км с ростом геостатической нагрузки и T (до 110°C) около 65% монтмориллонитовых слоев трансформируется в гидрослюда (иллит), т.е. возникают монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования. Количество связанной воды в породе снижается до 10%. Здесь наиболее интенсивно протекает процесс аутигенного образования слоистых глинистых минералов: железистых и магнезиально-железистых хлоритов, каолинита, глауконита. В нижележащей зоне апокатагенеза (до глубины 3,5 км и более) оставшиеся 35% монтмориллонитовых слоев переходят в иллит и более простые минералы, и полностью утрачивается межслоевая вода. Глины превращаются в аргиллиты со свойственными им турбулентной и ламинарной микроструктурами, низкой пористостью ($<0,1-0,05$).

Процесс гидрослюдизации монтмориллонита, реализуемый в бассейнах с мощным осадочным чехлом, судя по многочисленным литературным данным, значительная часть которых обобщена в монографии А.А. Махнач [1989], имеет наибольшее литолого-минералогическое и гидрогеологическое значение. Глубина его проявления в первую очередь определяется геотермическим режимом недр, а также зависит от барических и гидрогеодинамических условий, литологии, возраста пород и других факторов. Поэтому она существенно изменяется в пределах различных геологических структур. Так,

Рис. 3. Изменение с глубиной состава пелитовой фракции глинистых пород неокома Сургутского (а) и Нижневартовского (б) сводов Западной Сибири [Лебедева, Черников, 1969]

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

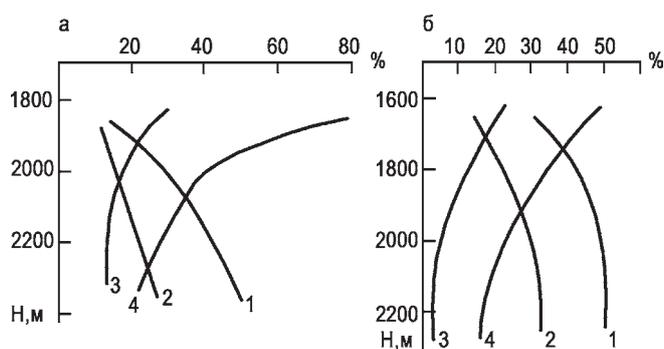
в мезозое Прикаспийской синеклизы интенсивная гидрослюдизация происходит на глубине 1600 м [Прошляков, 1974], палеогене Терско-Кумской впадины — 3700 м [Холодов, 1983], девоне Припятского прогиба — 3000–3200 м [Махнач, 1989], палеогене Мексиканского бассейна — 1400–2700 м [Powers, 1959; Burst, 1969; Boles, Franks, 1979]. Соответственно T начала гидрослюдизации монтмориллонита составляет $70-140^{\circ}\text{C}$ и выше. Н.А. Минский [1975] определил среднюю глубину проявления этого процесса в седиментационных бассейнах платформенного типа в 1 км.

Характер трансформации глинистых минералов нижнего мела Западно-Сибирской плиты с глубиной показан на рисунке 3. Как видно, наиболее существенные изменения в соотношениях между разбухающими и неразбухающими минералами произошли в интервале 1700–2100 м, на границе зон мезо- и апокатагенеза.

На литолого-геохимическую значимость структурных преобразований глинистых минералов по мере их погружения из зоны диагенеза в зону катагенеза указывали многие литологи (А.Д. Коссовская, Д.Д. Конюхов, А.Д. Котельников, В.Н. Холодов и др.). Эти изменения на различных РТ-уровнях зоны катагенеза заключаются в формировании смешанослойных образований, переходе каолинита в диккит, глауконита в хлорит и гидрослюда, хлоритов железистых в магнезиальные и пр. На стадии метагенеза с превращением глин в рассланцованные аргиллиты и сланцы широко развиты процессы серицитизации и мусковитизации. В Волго-Уральском бассейне они характерны для позднепротерозойских образований, залегающих в тектонических впадинах (авлакогенах) на глубине 3–5 км.

Общее количество пленочной и межслоевой воды, выделяемой при трансформации монтмориллонита в гидрослюда и хлорит, достигает 10–15%, т.е. 230–250 кг на 1 м^3 исходного объема [Hiltabrand, 1970].

Механизм процесса обменной адсорбции, в гидрогеохимической литературе также часто называемого «катионным обменом», заключается



в эквивалентном стехиометрическом замещении ионами свободного раствора ионов двойного электрического слоя глинистых минералов, в результате чего последние переходят в раствор. При этом надо иметь в виду, что обменная адсорбция является одним из наиболее быстропротекающих гидрогеохимических процессов в гетерогенной системе «вода – терригенная порода». В экспериментах обменно-адсорбционное равновесие между катионами ПК и раствора достигается через очень короткий промежуток времени, исчисляемый минутами – часами [Гедройц, 1975; Попов, 1990; Попов и др., 1992]. Поэтому при оценке гидрогеохимической значимости ионного обмена между твердой и жидкой фазами в различных гидрогеодинамических 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 подвижные среды зоны гипергенеза с относительно спокойным гидрогеодинамическим режимом, открытые для обмена веществом и энергией с внешней средой, наиболее благоприятны для протекания обменно-адсорбционных процессов в глинистых породах и метаморфизации заключенных в них подземных вод.

Емкость ПК глинистых минералов зависит не только от их кристаллохимических особенностей, но и от рН-Eh и РТ-условий подземной гидросферы. В осадочных бассейнах с ростом Т и Р с глубиной, сопровождающимся снижением величин рН и Eh подземных вод, уплотнением и литификацией пород емкость их ПК неуклонно уменьшается.

В конечном итоге масса катионов, которые могут потенциально поступить из ПК в подземные воды, регламентируется емкостью ПК и пористостью терригенной породы.

В реальных литолого-гидрогеохимических условиях стратисферы (пористость пород 0,05–0,7, емкость ПК 1–100 ммоль/100 г, минерализация вод <500 г/л) масса катионов адсорбционного происхождения в подземных водах может варьировать в широких пределах — от первых десятков до тысяч ммоль/л. Ионообменные возможности осадочных

пород с различной величиной пористости иллюстрируются на рисунке 4, базирующемся на эмпирических данных.

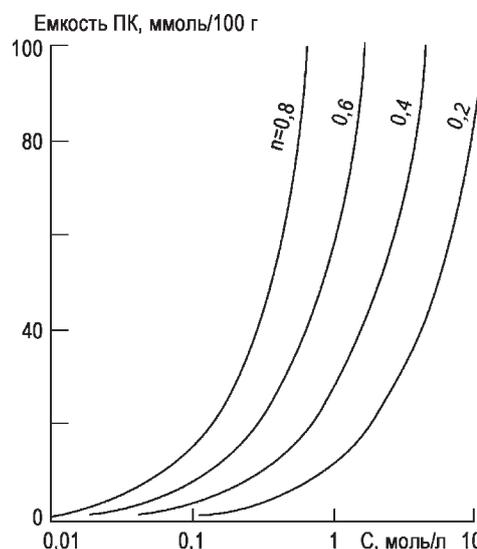


Рис. 4. Количество адсорбированных ионов С, поступающих в раствор в зависимости от емкости ПК и пористости породы

Реакции обменной адсорбции, имеющие многоступенчатый альтернирующий характер, обратимы. В своей основе они имеют подвижное геохимическое равновесие между водой и вмещающей ее породой. Обменно-адсорбционные литолого-гидрогеохимические системы по своей сути являются системами равновесно-неравновесными. По структуре, механизму функционирования и геохимическим последствиям они являются уникальным геологическим явлением. В основе этих систем лежит теория двойного электрического слоя, учитывающая совокупное влияние электростатических, адсорбционных и диффузионных сил, действующих на границе раздела фаз «раствор – глинистый минерал». Несмотря на исключительно высокую скорость протекания процессов ионообменной адсорбции, ПК глинистых пород в течение длительного геологического времени при соответствующих гидрогеодинамических условиях может хранить «память» о своем прародителе — исходном бассейне осадконакопления, являющемся источником адсорбированных глинистыми частицами катионов. Это своеобразный генетический код, открывающий доступ к палеогидрохимической информации.

Природа двойного электрического слоя освещена в работах Г. Гуи, О. Штерна, Е.М. Сергеева и др. Слой состоит из заряженной поверхности (каркаса) глинистых частиц и облака окружающих ее противоионов (рис. 5). Отрицательный за-

ряд на поверхности твердой фазы, обусловленный, как указывалось, гетеровалентными замещениями в структуре минерала, уравнивается избыточной концентрацией катионов в растворе близ поверхности раздела фаз.

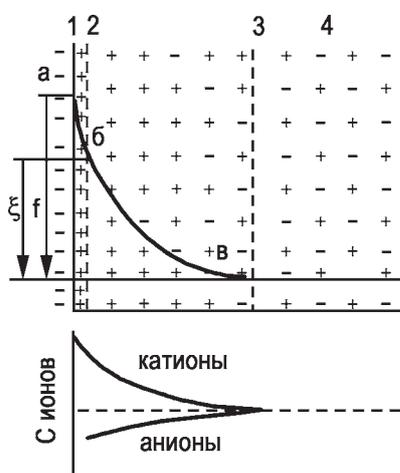


Рис. 5. Схема двойного электрического слоя [Драйвер, 1985]

1 — поверхность твердой фазы; 2 — граница адсорбционного слоя (плоскость скольжения); 3 — граница диффузного слоя; 4 — раствор; а б в — падение потенциала в адсорбционном и диффузном слоях; f — термодинамический потенциал на границе «минерал — вода»; ξ — электрокинетический потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев

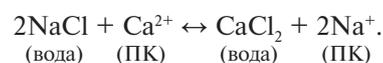
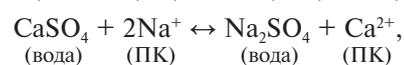
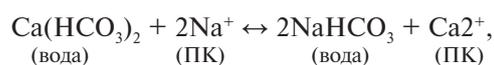
Двойной электрический слой неоднороден по своей структуре. Согласно современной теории двойного электрического слоя, учитывающей размеры и свойства ионов, он состоит из слоя жестко связанных с каркасом фиксированных катионов, удерживаемых отрицательно заряженной поверхностью твердой фазы (адсорбционный слой, или слой Штерна), и диффузного слоя, компенсирующего вместе с адсорбционным слоем поверхностный заряд. Диффузный слой (называемый слоем Гуи) включает подвижные ионы, отошедшие от глинистой частицы в результате гидратации под влиянием теплового движения. В пределах этого слоя концентрация катионов, не сбалансированных анионами, и величина электрокинетического потенциала ξ уменьшается по мере удаления от границы слоя Штерна.

Распределение противоионов адсорбционного и диффузного слоев определяется двумя противоположно направленными силами: электростатическим и адсорбционным притяжениями, удерживающими противоионы у поверхности, с одной стороны, и диффузией этих ионов, выравнивающей их концентрации в поверхностном слое и объеме, — с другой. В результате устанавливается равновесное

распределение зарядов с убывающей плотностью в направлении от поверхности частиц. Адсорбционный слой, в который входят потенциалопределяющие ионы и прочно связанные противоионы, обычно неподвижен и перемещается вместе с ядром.

Между диффузным и неподвижным слоями катионов существует динамическое равновесие: одни катионы переходят из неподвижного слоя в диффузный, другие возвращаются из диффузного слоя в неподвижный. Граница (плоскость) скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз. Предполагается, что плоскость скольжения разделяет адсорбционную и диффузную части двойного электрического слоя или несколько смещена в жидкую фазу, оставляя часть противоионов диффузного слоя в неподвижном слое жидкости.

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



Энергетическая сущность этих реакций, связанных с адсорбцией-десорбцией натрия и кальция, была оценена В.И. Лебедевым [1965]. По его расчетам, при вытеснении в раствор из ПК натрия расходуется 115,2 ккал, тогда как энергия гидратации составляет 103,6 ккал. Таким образом, положительный энергетический эффект десорбции натрия равен всего 11,6 ккал. На отрыв же адсорбированного кальция идет 468,7 ккал, а на его гидратацию — 394,5 ккал (энергетический эффект составляет 74,2 ккал). Отсюда видно, что в случае содовых и глауберовых вод свободной энергии выделяется много меньше, чем в случае хлоркальциевых. Поэтому энергетически наиболее выгодно протекание первой и второй реакций слева направо, а третьей — справа налево. Образующиеся при этом литолого-гидрогеохимические системы в природных условиях будут наиболее устойчивыми.

Литолого-гидрогеохимические исследования, выполненные авторами в Волго-Уральском седиментационном бассейне [Попов, 1990, 2004; Попов и др., 1992], показали, что кинетика и литолого-гидрогеохимические последствия обменно-адсорбционных процессов между твердой и жидкой фазами

в осадочных бассейнах контролируются изменяющимися с глубиной гидрогеодинамическими и термобарическими РТ-условиями, вследствие чего и сами процессы, и образующиеся в результате их геохимические типы подземных вод носят зональный характер.

Геохимическая роль этих процессов наиболее значима в верхних горизонтах зоны гипергенеза, залегающих на глубине до 300–500 м и сложенных терригенными глинистыми породами с высокими ионообменными свойствами (емкость ПК до 80–100 ммоль/100 г и более). В них в гидрогеодинамически подвижной среде процессы катионного обмена протекают с высокой скоростью, имеют направленный характер, в результате чего оказывают сильное метаморфизирующее воздействие на состав относительно маломинерализованных (пресных и соленых) подземных вод. В этой зоне за счет ионообменных процессов формируются азотные гидрокарбонатные натриевые и сульфатные натриевые воды с минерализацией соответственно 0,5–1,5 и 1,5–20 г/л. Пространственно и генетически они связаны исключительно с верхнепермскими глинистыми осадками (песчаниками, алевролитами, аргиллитами, глинами), богатыми адсорбированным натрием (до 0,4–0,6 г/100 г). Экспериментальным путем доказано [Попов и др., 1992], что при низких концентрациях (<0,1 г/100 г) и тем более при отсутствии обменных ионов натрия в ПК пород образования содовых и глауберовых вод никогда не происходит. В этом случае в зависимости от состава солей пород формируются обычные гидрокарбонатные кальциевые и сульфатные кальциевые растворы с минерализацией соответственно до 0,8 и 2,8 г/л, регламентируемой растворимостью CaCO_3 и CaSO_4 . Адсорбированные катионы ПК этих пород представлены исключительно щелочноземельными компонентами — кальцием и магнием, находящимися в равновесии с катионами воды. Таким образом, в зависимости от состава адсорбированных и гидратированных катионов в вертикальном гидрогеохимическом разрезе сверху вниз располагаются зоны гидрокарбонатных кальциевых, гидрокарбонатных натриевых и сульфатных натриевых вод (рис. 6).

Важно указать, что содовые воды с более высокой минерализацией (до 6–7 г/л и выше) типа Боржоми и Эссентуки могут образоваться по механизму обменной адсорбции при соблюдении следующих главных условий: 1) наличии карбонатизированных глинистых терригенных пород с ПК натриевого типа достаточной емкости; 2) существовании источника высоких концентраций CO_2 в подземных водах (до 1–2 г/л и более); 3) отсутствии больших количеств сульфатов и хлоридов в твердой фазе. Подоб-

ное сочетание свойственно осадочным бассейнам, находящимся в зонах альпийского орогенеза (Кавказ, Предкавказье и др.), благоприятным для генерации CO_2 термометаморфическим (и/или вулканическим) путем и миграции его в породы морского происхождения.

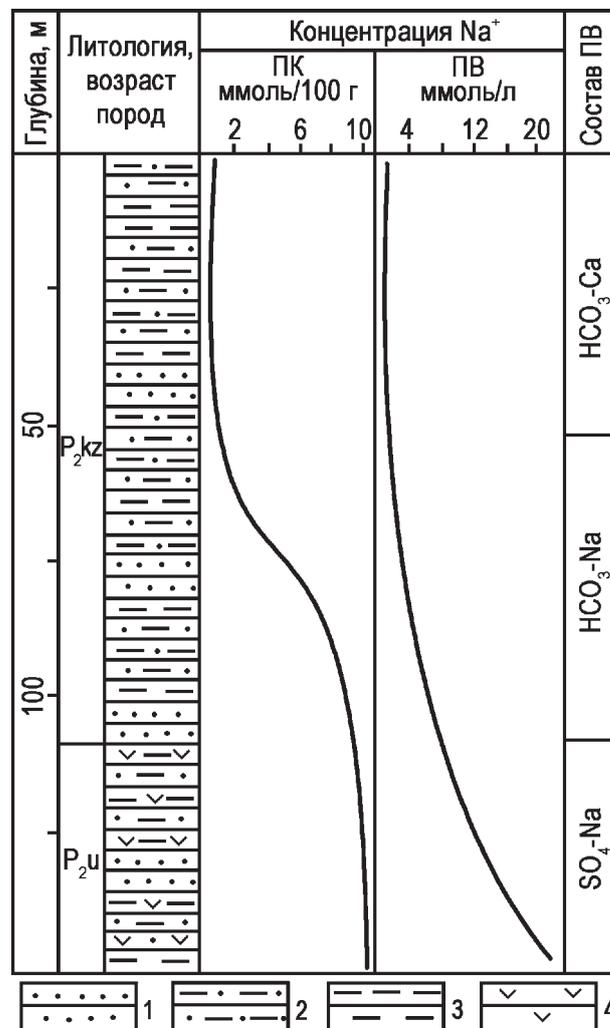


Рис. 6. Поведение натрия в ПК верхнепермских пород Предуралья и подземных водах (ПВ) с глубиной

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

В контексте данной проблемы следует также обратить внимание еще на один важный аспект ионообменной концепции, связанный с особенностями стехиометрического массообмена в системе «вода – порода». В статических (лабораторных) условиях, когда приведенные выше реакции с участием бикарбонатов и сульфатов кальция реализуются в одном объеме воды, минерализация образующихся гидрокарбонатных натриевых и сульфатных натриевых вод мало отличается от минерализации

исходных щелочноземельных растворов и составляет соответственно около 1 и 3 г/л. Совершенно иная ситуация создается в природной гидрогеодинамически подвижной среде. В этом случае по мере продвижения воды по терригенному пласту в результате двух взаимосвязанных и взаимообусловленных процессов, чередующихся друг с другом, — выщелачивания из пород CaCO_3 (или CaSO_4) и последующего катионного обмена с натрием ПК — образуются углекислые содовые (или азотные глауберовые) воды, минерализация которых значительно (до 10 раз) превышает таковую подвергающихся метаморфизации исходных вод. В конечном итоге накопление в растворе NaHCO_3 и Na_2SO_4 контролируется обменно-адсорбционным равновесием между гидратированными и поглощенными породой щелочными и щелочноземельными элементами.

В нижней части осадочного чехла седиментационных бассейнов, в гидрогеодинамическом отношении отвечающей зонам весьма затрудненного водообмена и квазистационарного режима, а в литогеохимическом — зонам ката- и метагенеза (глубина >1000–1500 м), влияние обменной адсорбции на состав рассолов неизбежно снижается, т.к. параллельно с ростом их минерализации (до 300–350 г/л) 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 глубоководных зон бассейна. Решающая роль при этом принадлежит РТ-параметрам, а также геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их в необменное состояние.

На рисунке 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/л. Параллельно происходит уменьшение пористости 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 емкостных свойств ПК пород вполне достаточно для полной метаморфизации вод с минерализацией <50 г/л. На больших глубинах масса адсорбированных катионов, которые могут быть потенциально вытеснены из ПК в подземные воды, не может обеспечить формирование катионного состава не только рассолов, но и соленых вод.

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

в формировании высокоминерализованных хлор-кальциевых рассолов принадлежит не обменной адсорбции в терригенных породах, а метасоматической доломитизации известняков палеозоя и позднего протерозоя, относящейся к категории обменно-адсорбционных процессов. Этот весьма длительный в геологическом отношении процесс осуществлялся под влиянием концентрационной конвекции тяжелых (плотность ρ 1,29–1,37 г/см³) хлоридных магниевых маточных рассолов преимущественно из пермских эвапоритовых палеоводоемов в среду более легких (ρ 1,02–1,13 г/см³) талассогенных хлоридных натриевых рассолов [Попов, 2000].

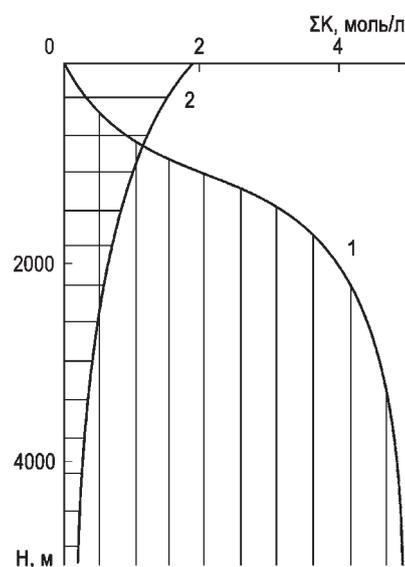


Рис. 7. Изменение с глубиной концентрации гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, вытесняемых из ПК в подземные воды (кривая 2)

Литература:

- Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Минеральные лечебные воды Башкортостана. — Уфа: Гилем, 1999. — 208 с.
- 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 // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 281, № 1. — С. 143–146.
- Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. — М.: Медгиз, 1956. — 228 с.
- Гедройц К.К. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1975. — 637 с.
- Горбунов Н.И. Поглотительная способность почв и ее природа. — М.: ОГИЗ, Сельхозгиз, 1948. — 215 с.
- Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв. — М.: Наука, 1974. — 314 с.
- Дегенс Э.Г. Геохимия осадочных образований. — М.: Мир, 1967. — 300 с.

- Драйвер Дж. Геохимия природных вод. — М.: Мир, 1985. — 440 с.
- Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Квливидзе В.И., Воробьева Л.Г. Состояние воды в глинистых породах // Вестник МГУ. Сер. 4: Геология. — 1986. — № 6. — С. 39–53.
- Лебедев В.И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлоркальциевых вод // Проблемы геохимии. — М.: Изд-во АН СССР, 1965. — С. 237–248.
- Лебедева Г.В., Черников К.А. О катагенетических изменениях глинистых пород неокома Центрального Приобья и рассеянного в них органического вещества // Геология нефти и газа. — 1969. — № 9. — С. 23–26.
- Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. — Минск: Наука и техника, 1989. — 335 с.
- Минский Н.А. Формирование нефтеносных пород и миграция нефти. — М.: Недра, 1975. — 288 с.
- Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микро-структура глинистых пород. — М.: Наука, 1989. — 211 с.
- Попов В.Г. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере // Водные ресурсы. — 1990. — № 1. — С. 73–81.
- Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями // Литология и полезные ископаемые. — 2000. — № 4. — С. 413–420.
- 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., Абдрахманов Р.Ф., Тугуши И.И. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере / БНЦ УрО РАН. — Уфа, 1992. — 156 с.
- Прошляков Б.К. Вторичные изменения терригенных пород — коллекторов нефти и газа. — М.: Недра, 1974. — 232 с.
- Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров П.С. Грунтоведение. — М.: Изд-во МГУ, 1971. — 596 с.
- Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья) — М.: Наука, 1983. — 152 с. — (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 372).
- Челишев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. — М.: Наука, 1973. — 203 с.
- Boles J.R., Franks S.G. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation // J. Sed. Petrol. — 1979. — Vol. 49, N 1. — P. 55–70.
- Burst J.F. Postbiogenetic clay-mineral environmental relationship in the gulf coast. Eocene // Proc. Natl. Conf. «Clay and clay minerals». — 1969. — Vol. 6. — P. 411.
- Hiltabrand R.R. Experimental diagenesis of argillaceous sediments (abs.) // Dissert. Abs. sec. B. — 1970. — Vol. 31, N 4. — P. 70–185.
- Perry E., Hower J. Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments // Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. — 1972. — Vol. 56, N 10. — P. 2013–2021.
- Powers M.C. Adjustment of clays to chemical change and the concept of equivalence level // Proc. Natl. Conf. «Clay and clay minerals». — 1959. — Vol. 6. — P. 309–326.

Сведения об авторах:

Попов Владимир Георгиевич, Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук (ИГ УНЦ РАН), г. Уфа; Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск. E-mail: popovvg@novoch.ru.
Абдрахманов Рафил Фазылович, Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук (ИГ УНЦ РАН), г. Уфа. E-mail: hydro@ufaras.ru.

INTRODUCTION TO THE CONCEPT OF EXCHANGE-ADSORPTION OF GROUNDWATER FORMATION: STRUCTURE AND ION EXCHANGE PROPERTIES OF CLAY MINERALS, THE KINETICS OF THE PROCESS

V. G. Popov, R. F. Abdrakhmanov

Popov Vladimir Georgievich, Institute of geology of the Ufimian scientific centre (IG USC RAS), Ufa, Russia. E-mail: hydro@ufaras.ru.
Abdrakhmanov Rafil Fazylovich, Institute of geology of the Ufimian scientific centre (IG USC RAS), Ufa; South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia. E-mail: popovvg@novoch.ru.

Abstract. Based on the complex lithological and hydrogeochemical studies, it is found that exchange-adsorption properties of clastic rocks and their role in the metamorphism of groundwater are differentiated by depth of a sedimentary basin. The most favorable conditions for the implementation processes of cation exchange is established in the top of the supergene zone, composed essentially of argillaceous rocks with large capacity PC, due to hydromica smectite clay composition of the constituent substances.

Keywords: ion exchange processes, groundwater, Volga-Ural sedimentation basin, adsorption, clay minerals, absorbing complex.