

## ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС СОДОВЫХ ВОД ЮЖНОГО УРАЛА И ПРЕДУРАЛЬЯ

*В.Г. Попов<sup>1</sup>, Р.Ф. Абдрахманов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный университет (НПИ), Новочеркасск,  
e-mail: popovvg@novoch.ru

<sup>2</sup> Институт геологии УНЦ РАН, Уфа, e-mail: hydro@anrb.ru

Вопросам формирования содовых вод посвящены работы многих исследователей (О.А. Алекин, А.Н. Бунеев, М.И. Врублевский, К.К. Гедройц, С.Р. Крайнов, Е.В. Посохов, В.Г. Попов, Е.Ф. Станкевич, В.А. Сулин, С.Л. Шварцев и др.).

На Южном Урале содовые воды залегают на глубине <100 м в зоне экзогенной трещиноватости метаморфических (кварциты, кварцевые песчаники, слюдисто-кварцевые сланцы), магматических (граниты, гранито-гнейсы) и вулканогенно-осадочных (порфириды, туфы, туфопесчаники) образований рифея и палеозоя. В составе пород преобладают SiO<sub>2</sub> (48–73%) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11–28%), подчинённую роль играют Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1–8%), CaO (1–4%), MgO (1–8%), Na<sub>2</sub>O (1–6%), K<sub>2</sub>O (0,5–7%).

Воды HCO<sub>3</sub>, Cl–HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub> Na–Ca, Mg–Na–Ca с минерализацией (M) 60–600 мг/л. Содержание NaHCO<sub>3</sub> обычно <20–30, редко до 50%, CO<sub>2</sub> 10–30, O<sub>2</sub> 5–8 мг/л. Состав вод приведен в обобщающей формуле:

$$O_2 - N_2 M 0,06 - 0,6 \frac{HCO_3^3 50 - 95 SO_4^4 5 - 40 Cl 1 - 30}{Na 25 - 60 Ca 5 - 60 Mg 5 - 35} pH 7,0 - 7,5 Eh + 250... + 400 T 4 - 6.$$

Главную роль в формировании маломинерализованных содовых вод Урала играет гидролиз Na и Na–Ca алюмосиликатов, заключающийся в обмене ионов H<sup>+</sup>, источником которого служит диссоциация H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, на ионы Na<sup>+</sup> в кристаллической решетке минералов:



Как видно, этот инконгруэнтный процесс имеет важные литолого-гидрогеохимические последствия. Он сопровождается замещением альбита глинистым минералом каолинитом, поступлением в раствор из исходного минерала натрия и кремнезема, образованием бикарбонатного иона и снижением кислотности среды. Образующиеся при углекислотном выщелачивании алюмосиликатов околонейтральные воды равновесны с термодинамически устойчивыми в зоне гипергенеза вторичными минералами (каолинитом, окисными и гидроокисными минералами железа и алюминия), вследствие чего растворять их уже не могут.

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 твердой фазы. На поверхности породы (или ее зерен) появляется остаточный слой (защитная пленка или «рубашка») толщиной 0,01–0,07 мкм, сильно препятствующий дальнейшему протеканию процессов выщелачивания и выходу металлов из минералов [3]. Поэтому скорость разрушения исходного вещества неуклонно снижается и по истечении времени скорость гидролитических реакций становится весьма малой.

Среди целого ряда факторов, определяющих интенсивность процессов гидролиза (соотношение твердой и жидкой фаз, продолжительность их взаимодействия, величина pH, T раствора и др.), главная роль принадлежит насыщенности подземных вод CO<sub>2</sub>. Увеличение парциального давления pCO<sub>2</sub> в растворе вызывает увеличение концентрации иона H<sup>+</sup> и тем самым ускоряет деструкцию алюмосиликатов вследствие замещения в них катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> ионом H<sup>+</sup>. Большая роль в подкислении раствора принадлежит также кислотам органического происхождения, генерируемым в почвенно-растительном слое. Разрушение минералов возрастает в несколько раз в присутствии микроорганизмов.

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 завершения 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. Экспериментальными и теоретическими исследованиями [1, 2] доказано, что время реализации процессов составляет десятки лет, при этом количество выносимых из минералов в раствор элементов неуклонно снижается в соответствии с параболической зависимостью.

Поэтому на Урале при кратковременном взаимодействии (<1 года) инфильтрационных вод с труднорастворимыми полиминеральными алюмосиликатными породами литолого-гидрогеохимическое равновесие в системе «вода – первичные алюмосиликаты» не достигается, в результате чего образуются воды с низкой минерализацией и обычно смешанного катионного состава. В такой ситуации вода покидает горную породу в ненасыщенном химическими соединениями состоянии.

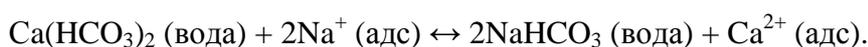
Как известно [5], при углекислотном выщелачивании алюмосиликатов накопление в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  начинается с насыщения его  $\text{CaCO}_3$ . Однако на Урале условия для осаждения  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{pH} > 7,4$ ,  $\text{HCO}_3^- > 300$ ,  $M > 600$  мг/л) в гидродинамически активной трещинной среде никогда не достигаются. В этом и заключается одна из главных причин низкой концентрации соды в подземных водах.

**В Предуралье** содовые воды залегают в верхнем этаже Волго-Уральского артезианского бассейна, сложенном терригенными глинистыми верхнепермскими породами (песчаники, алевролиты, аргиллиты, глины). Песчаники, являющиеся основными коллекторами содовых вод, состоят в основном из кварца (10–40%), карбонатов (до 40–50%) и полевых шпатов (5–20%) смешанного (Na-Ca) состава.

Воды вскрываются на глубине 50–150, иногда до 350 м в зоне затрудненного водообмена. В гидрогеохимическом разрезе они находятся между водами, не содержащими соды:  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  (вверху) и  $\text{SO}_4\text{-Na}$  или  $\text{Ca}$  (внизу). При минерализации вод 0,5–1,2 г/л содержание  $\text{NaHCO}_3$  в солевом составе достигает 85–93%. Формула химического состава их имеет следующий вид:

$$\text{N}_2 \text{ M } 0,5 - 1,2 \frac{\text{HCO}_3^- 85 - 98 \text{ SO}_4^{2-} 2 - 15 \text{ Cl } 1 - 4}{\text{Na } 65 - 98 \text{ Mg } 1 - 25 \text{ Ca } 1 - 10} \text{ pH } 7,4 - 8,8 \text{ Eh } + 100 \dots + 300 \text{ T } 4 - 6.$$

Установлено, что с увеличением  $M$  концентрация  $\text{Na}^+$  неуклонно растет, а  $\text{Ca}^{2+}$ , напротив, снижается. В наиболее минерализованных содовых водах содержание  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 < 10\text{--}40$  мг/л, тогда как растворимость  $\text{CaCO}_3$  даже при низких концентрациях  $\text{CO}_2 (< 50$  мг/л) достигает 500 мг/л. Это явно не согласуется с гидролитической моделью образования  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  вод. Вместе с тем она дает основание предполагать существование в Предуралье природного механизма, регулирующего поступление в раствор  $\text{Na}^+$  и одновременный вывод из него  $\text{Ca}^{2+}$ . Все это заставляет обратиться к **обменно-адсорбционной** концепции формирования содовых вод:



В результате комплекса литолого-гидрогеохимических исследований [4], включающих анализ поглощенного комплекса (ПК) 200 проб терригенных верхнепермских пород, установлено, что максимальные концентрации адсорбированных катионов (30–85 ммоль/100 г) наблюдаются в тонкодисперсных осадках — глинах и аргиллитах. Емкость ПК глинистых песчаников и алевролитов составляет 20–40 ммоль/100 г. Довольно высокая адсорбционная активность пород связана с гидрослюдисто-сметитовым составом слагающего их глинистого вещества.

Состав адсорбированных ионов контролируется глубиной залегания пород. В самой верхней, наиболее промытой части разреза (<50 м), соответствующей зоне  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  вод, в ПК доминирует  $\text{Ca}^{2+}$  (60–95%, или 0,3–1,3 г/100 г), а  $\text{Na}^+$  занимает подчиненное положение (1–7%, или 0,01–0,1 г/100 г). Величина отношения  $r\text{Ca}/r\text{Na}$ , служащего показателем генезиса адсорбированных ионов, варьирует в пределах 11–46 (табл., №№ 1, 2).

**Таблица**

**Состав поглощенного комплекса и подземных вод верхнепермских пород**

№№ проб	Порода, глубина отбора пробы, м	Адсорбированные катионы, мг/100 г, %-моль				Емкость ПК, $\frac{\text{ммоль}}{100\text{г}}$	$\frac{r\text{Ca}}{r\text{Na}}$	Катионный состав вод
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$			
1	Песчаник, 45	637	85,1	36,6	–	40,4	20,0	Ca
		78,8	17,4	3,8	–			
2	Песчаник, 30	298	–	26,4	7,8	16,2	12,9	Mg–Ca
		91,7	–	7,1	1,2			
3	Глина, 146	379	127	427	29,1	48,7	1,0	Na
		38,9	21,5	38,1	1,5			
4	Песчаник, 90	299	60,2	137	–	16,2	0,9	Na
		32,2	31,1	36,7	–			
5	Глина, 108	278	104	375	28,6	39,7	0,9	Na
		36,1	21,0	41,1	1,8			
6	Алеврит, 120	296	75,1	322	21,2	35,5	1,1	Na
		41,7	17,4	39,4	1,5			

На больших глубинах (до 150–350 м) концентрация  $\text{Na}^+$  в ПК пород возрастает до 0,5 г/100 г, а  $\text{Ca}^{2+}$ , напротив, снижается до 0,1 г/100 г. Величина  $r\text{Ca}/r\text{Na}$  уменьшается до 0,9 (табл., №№ 3–6). Именно в этих породах с морским обликом поглощенных оснований и заключены  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  воды. Неизвестны случаи обнаружения чистых содовых вод в породах, в ПК которых  $\text{Na}^+ < 30\text{--}35\%$ .

Полное соответствие катионного состава ПК и подземных вод не оставляет сомнений в том, что главным процессом формирования  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  вод является **обменная адсорбция** в системе «вода – порода». Этот вывод подтверждается также и результатами водных вытяжек из верхнепермских песчаников, ПК которых богат адсорбированным  $\text{Na}^+$  (0,2–0,3 г/100 г). В ходе опытов с односуточной экспозицией за счет выщелачивания  $\text{CaCO}_3$  из пород и последующего катионного обмена  $\text{Ca}^{2+}$  воды на  $\text{Na}^+$  ПК были получены содовые растворы по составу близкие подземным водам, содержащимся в этих породах. Ниже приведены сравнительные данные одного опыта:

$$\text{вытяжка} \text{ — } M \frac{0,4 \text{ HCO}^3 78 \text{ SO}^4 19 \text{ Cl} 3}{\text{Na} 98 \text{ Ca} 2}, \text{ подземные воды — } M \frac{0,6 \text{ HCO}^3 89 \text{ SO}^4 8 \text{ Cl} 3}{\text{Na} 94 \text{ Ca} 4 \text{ Mg} 2}.$$

Совершенно очевидно, что только быстroteкущие ионообменные процессы за столь короткое время могут обеспечить образование содовой составляющей раствора.

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют о полигенности содовых вод исследуемых регионов. Они формируются в результате различных литолого-гидрогеохимических процессов: **гидролиза алюмосиликатов** в кристаллических образованиях рифея – палеозоя Урала и **ионообменной адсорбции** в терригенных глинистых верхнепермских осадках Предуралья.

#### *Литература:*

1. **Алекин О.А.** Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 442 с.
2. **Гаррелс Р., Макензи Ф.** Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974. 211 с.

3. **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.

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

5. **Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 367 с.

## ЛИТОЛОГО-ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ РАССОЛОВ ЮЖНОГО ПРЕДУРАЛЬЯ

*С.П. Носарева<sup>1</sup>, В.Г. Попов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт геологии УНЦ РАН, Уфа, hydro@anrb.ru

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный университет (НПИ), Новочеркасск,  
e-mail: popovvg@novoch.ru

В раннепермскую эпоху на востоке Русской плиты располагался крупнейший в истории Земли Восточно-Европейский эвапоритовый бассейн, площадь которого превышала 1 млн. км<sup>2</sup> [4]. В современных границах его протяженность с севера на юг более чем 2500 км, включая Печорский, Волго-Уральский и Прикаспийский солеродные бассейны.

Южное Предуралье расположено в юго-восточной части Волго-Уральского бассейна. Хлоридные рассолы, пространственно и генетически связанные с пермской галогенной формацией, экранирующей залежи нефти и газа в регионе, подразделяются на подсолевые, внутрисолевые, межсолевые и надсолевые, а в геохимическом отношении представлены натриевыми, магниевыми (натриево-магниевыми) и натриево-кальциевыми (кальциево-натриевыми, магниевыми-кальциевыми). Они образуют выдержанную в пространстве гидрогеохимическую зону, приуроченную к палеозойским и позднепротерозойским терригенно-карбонатным отложениям мощностью от 1–3 до 7–10 км.

Дораннепермская история геологического развития Южного Предуралья характеризовалась широким развитием седиментогенеза в морских бассейнах с нормальной соленостью, с которыми связаны мощные толщи карбонатных пород, занимающие до 90% палеозойского разреза. Инфильтрационные этапы развития, соответствующие континентальным перерывам, по сравнению с седиментационными этапами играли резко подчиненную роль, причем глубина проникновения инфильтрационных вод не превышала первых сотен метров. В целом палеогидрогеологическая обстановка на протяжении позднего протерозоя, раннего и среднего палеозоя была благоприятна для накопления и захоронения в породах нормальных морских и слабо рассольных вод, испытавших некоторое смешение с пресными метеогенными водами.

Раннепермская толща представлена типично лагунно-морским парагенезисом хемогенных пород (известняк, доломит, гипс, галит, сильвинит, карналлит, бишофит). Поэтому для выяснения палеогидрохимических условий этой эпохи можно использовать результаты экспериментальных работ по испарительному концентрированию морской воды [2]. В ходе его происходит последовательное осаждение солей: кальцита  $\text{CaCO}_3$  при достижении минерализации раствора 15–36 г/дм<sup>3</sup>, доломита  $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$  — 72–85, гипса  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  — 135–150, галита  $\text{NaCl}$  — 320, сильвина  $\text{KCl}$  — 430 г/дм<sup>3</sup>, карналлита  $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  — 470 и бишофита  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  — 510 г/дм<sup>3</sup>. Плотность раствора  $\rho$  по мере его концентрирования растет от 1,025 г/см<sup>3</sup> для нормальной морской воды до 1,131, 1,227, 1,290, 1,318 и 1,367 г/см<sup>3</sup> в начале садки соответственно гипса, галита, сильвинита, карналлита и бишофита. Одновременно происходит метаморфизация состава морской воды: