

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ИНВЕРСИОННОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТАХ НЕФТЕГАЗОВЫХ СТРУКТУР

© 2003 г. С. Р. Крайнов*, Б. Н. Рыженко**, Ю. С. Павлов*

*Всероссийский научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии
142452 Московская обл., Ногинский р-он, пос. Зеленый

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию после доработки 06.03.2002 г.

На основании синтеза эмпирических природных материалов с термодинамическим компьютерным моделированием геохимических процессов в системах “порода–вода” при различных граничных условиях ($T : Ж$ отношения, P_{CO_2} , температура) определены причины формирования инверсионной геохимической зональности в глубоких горизонтах нефтегазоносных структур. Исходным субстратом для формирования инверсионных вод являются маломинерализованные (менее 10 г/л) связанные и дегидратационные воды $Cl-Na$ и HCO_3-Na состава, отжимаемые из пород глубоких горизонтов в условиях высоких геостатических давлений и температур.

Установлено, что важнейшее значение в формировании геохимического облика инверсионных вод имеет изменение $Eh-pH$ состояний исходных вод под влиянием органических веществ пород и увеличения температур в условиях низких $T : Ж$ отношений и P_{CO_2} , не превышающих 10^{-2} бар. При температурах до $50^\circ C$ формирование геохимических особенностей инверсионных вод (высокая карбонатность, снижение концентраций кальция и сульфатов) является результатом их направленной окислительно-восстановительной метаморфизации под влиянием органических веществ пород. Генетической основой такой метаморфизации является снижение Eh и соответствующее увеличение pH до значений более 8.5, приводящее к выведению кальция из исходных вод и инициирующее в них процессы сульфатредукции. Важнейшим фактором формирования геохимического облика инверсионных вод является температура: оптимальный диапазон $75-100^\circ C$. В этом диапазоне температур происходит трансформация сульфатных форм серы в ее сульфидные формы, которые переводят гидрогеохимические системы инверсионных вод в область низких Eh и высоких pH , где сохранение высоких концентраций Ca^{2+} невозможно. При более высоких температурах происходит образование углеводородов и метаморфизация $HCO_3-Cl-Na$ и $Cl-HCO_3-Na$ вод в бессульфатные и бескарбонатные $Cl-Na$ воды.

Увеличение температуры выше $100^\circ C$ имеет своим следствием не только снижение Eh , но и снижение pH , геохимический эффект которого проявляется в росте концентраций кальция в водной фазе и соответствующих трансформациях $Cl-Na$ вод в $Cl-Na-Ca$ рассолы с преобладанием CH_4 и H_2 в газовом составе. Следовательно, при формировании геохимической зональности подземных вод в глубоких гидрогеологических структурах объективно реализуются два основных направления прямой метаморфизации: кальциевое (при исходных соотношениях в воде $2m_{Ca^{2+}} > m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}}$) и содовое-карбонатное (при исходных соотношениях в воде $m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} > 2m_{Ca^{2+}}$).

Сущность явления геохимической инверсии подземных вод заключается в том, что в глубоких горизонтах земной коры происходит смена высокоминерализованных (минерализация 100–250 г/л) кислых рассолов на гораздо менее минерализованные (минерализация менее 35 г/л) щелочные высококарбонатные воды $Cl-HCO_3-Na$ и даже $HCO_3-Cl-Na$ состава.

Формирование инверсии в глубоких гидрогеологических структурах – это уже давно обсуждае-

мая в гидрогеологии и геохимии проблема, по-прежнему далекая от разрешения. Она имеет не только теоретическое, но и важное прикладное геохимическое значение, поскольку высококарбонатные инверсионные воды в глубоких структурах являются поисковым признаком углеводородов, а в ряде структур с аналогичными в геохимическом отношении подземными водами связано формирование месторождений фтора, мышьяка, сурьмы, ртути и других низкотемпературных месторождений.

Инверсионные воды обладают совершенно уникальным составом. При обычных содержаниях HCO_3^- в классических натриевых и кальциевых рассолах менее 400 мг/л, обычные суммарные концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в инверсионных водах составляют несколько г/л, но могут достигать 20–30 г/л [1–4] (табл. 1)¹. Другие особенности этих вод: частая бессольфатность или минимальные (сравнительно с карбонатными) содержания SO_4^{2-} , минимальные концентрации кальция, присутствие высоких концентраций иода, бора, аммония. Последнее свидетельствует о том, что окислительно-восстановительный потенциал инверсионных вод должен быть низким (отрицательные значения Eh).

Впервые инверсия химического состава подземных вод в нефтегазоносных структурах с гидрогеохимических позиций была рассмотрена в классических работах В.А. Сулина [5, 6], которым в таких структурах были выделены два геохимических типа подземных вод – хлоркальциевый и гидрокарбонатный. В то время формирование инверсионных зон еще считалось частным локальным гидрогеохимическим явлением: оно было известно только в ряде нефтегазовых структур альпийского возраста (Восточно-Предкавказские артезианские бассейны, Куринская впадина, Западно-Туркменский бассейн и ряд других структур альпийского возраста). Но в последние 10–20 лет благодаря результатам глубокого бурения инверсионная зональность из частных случаев превратилась в глобальное явление, которое свойственно большинству структур земной коры. Глобальному пониманию этого гидрогеохимического явления особенно способствовали работы Ю.А. Ежова [7, 8], И.А. Лагуновой [9], В.В. Колодия [4, 10], Л.Н. Капченко [11]. Перечисленные исследователи далеко не однозначно трактуют распространение инверсионных геохимических зон в глубоких структурах.

Различные подходы к формированию инверсионных вод породили существование самых разнообразных гипотез их генезиса (табл. 2). Но все эти гипотезы имеют только качественное обос-

нование – это не что иное, как только предположения. Так, Ю.А. Ежов [7, 8], И.А. Лагунова [9] полагают, что формирование инверсионных зон маломинерализованных высококарбонатных вод в глубоких горизонтах – это региональная глобальная геохимическая закономерность, свойственная областям интенсивного прогибания и накопления мощных осадочных толщ, особенно характерная для альпийских краевых прогибов и межгорных впадин с их высокими геотермическими градиентами и аномально высокими пластовыми давлениями. Из работ этих исследователей вытекает, что формирование минерализованных подземных вод и их геохимическая зональность не завершаются формированием высокоминерализованных хлоридных вод, а продолжают образовываться в более глубоких горизонтах вначале Cl–Na вод с повышенными содержаниями HCO_3^- , а затем и образованием уже чисто Cl– HCO_3^- –Na и HCO_3^- –Cl–Na все менее минерализованных вод. По данным этих авторов, формирование инверсии – это непереносимое и обязательное следствие геолого-исторического и геотермического развития глубоких структур земной коры. В работах В.В. Колодия [10] дается иная трактовка распространения зон инверсии: по его мнению, менее минерализованные высококарбонатные инверсионные воды, хотя и распространены глобально в большинстве нефтегазоносных структур, но в своем распространении в этих структурах они локальны и генетически связаны со скоплениями нефтяных и газовых углеводородов. М.Г. Валяшко [12] связывал формирование химического состава высококарбонатных инверсионных вод (“карбонатных” по его терминологии) с так называемой “обратной метаморфизацией”, которая заключается в определенных последовательных геохимических трансформациях предварительно разбавленной морской воды и рассолов Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава. Но в работах М.Г. Валяшко было только качественное решение проблемы, хотя отдельные его ученики на основе экспериментальных исследований достаточно близко приблизились к ее количественному решению [13].

Возможности количественного решения этой проблемы появились только в последнее десятилетие в связи с внедрением в теорию и практику геохимических исследований методов термодинамического моделирования геохимических процессов. Эксперимент здесь оказывается скорее бессильным, в связи со значительной длительностью формирования химического состава инверсионных вод (это миллионы лет), многофакторностью и необходимостью разработки критериев подобия. Термодинамическое моделирование геохимических процессов позволяет избежать этих трудностей, поскольку позволяет учесть время через достижение гидрогеохимическими сис-

¹ При рассмотрении этих анализов подземных вод с такими высокими концентрациями $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ надо иметь в виду, что в отечественной практике за концентрации HCO_3^- принимают так называемую “титруемую щелочность”, которая представляет собой сумму анионов слабых кислот (угольной, кремневой, борных, нефтяных и пр). В американской практике эта сумма точнее называется alkalinity. Но надо иметь в виду и то, что в сумме титруемых анионов слабых кислот в реальных подземных водах с околонефтяной реакцией на 90–95% преобладают карбонатные анионы. При более высоких значениях pH могут сказываться и другие анионы (силикатные и пр).

Таблица 1. Химический состав высококарбонатных инверсионных подземных вод нефтегазоносных структур Альпийских краевых прогибов и межгорных впадин (использованы материалы [1–3] и Л.С. Балашова)

Артезианский бассейн	Предкавказский			
Структура, Площадь	Кумская	Ахтырская	Кипячая	Саратовская
Глубина опробования	579–919	2299–2432	1949–2092	2860–2880
Горизонт	Cr ₂	Pg ₁	Кумский	Майкопский
Температура	–	85	75	114
Компоненты и показатели, мг/л				
NH ₄	12.5	42	42	3.6
K	22.4	46.2	47.1	} 2981.6
Na	5044.1	4467.1	4640	
Mg	121.0	4.5	1.9	6.0
Ca	24.4	23	16.8	10.0
Cl	3008.9	3783.3	4797.3	2021.2
Br	15.96	103.1	70.3	29.0
J	2.78	19.1	11.8	12.7
SO ₄	51.0	9.9	9.0	51.0
HCO ₃ + CO ₃	7977	5497	4166.1	3793
pH	–	7.6	7.5	–
Формула химического состава	$M_{16.3} \frac{(HCO_3 + CO_3)62.2Cl36.8}{Na95}$	$M_{14.1} \frac{Cl53.6HCO_344}{Na97.5}$	$M_{13.9} \frac{Cl65.7HCO_332.4}{Na97.8}$	$M_{8.9} \frac{Cl43.6HCO_340}{(Na + K)99}$
Артезианский бассейн	Крымский		Западно-Туркменский	
Структура, Площадь	Чонгелек	Машкеревская	Котур-Тепе	Небит-Даг
Глубина опробования	700–1000	981–970	2540	1434–1488
Горизонт	N ₁ ²	Cr ₂ –Pg	Красноцветная толща	N ₂ вк
Температура	–	–	–	–
Компоненты и показатели, мг/л				
NH ₄	0.2	–	0.2	–
K	27.0	9.0	24	59
Na	4833.0	3270.0	3600	8945
Mg	5.0	30.0	165	460
Ca	20.0	15.0	182	41.0
Cl	3615.0	2580.0	4760	14050
Br	50.0	53.0	29	43
J	25.0	19.0	76	35
SO ₄	6.0	22.0	не обн.	не обн.
HCO ₃ + CO ₃	6246	3920	2200	2740
pH	8.6*	8.1		
Формула химического состава	$M_{14.9} \frac{(HCO_3 + CO_3)52.5Cl47.5}{Na99}$	$M_{10} \frac{Cl50(HCO_3 + CO_3)50}{Na97}$	$M_{11.0} \frac{Cl78.4HCO_321.1}{Na86.7Mg9.8}$	$M_{26.9} \frac{Cl89.7HCO_310.2}{Na86.6Mg8.4}$

Таблица 1. Окончание

Артезианский бассейн	Куринский	Северо-Сахалинский		Ассам-Аракенский	Кабейский
Структура, Площадь	Сураханы	Некрасовка	Тунгор	Гелеки	Камбей
Глубина опробования	–	2646–2654	2141–2154	3942–3946	1491–1522
Горизонт	ПК	N ₁ ³	N ₁ ³	Миоцен	Средний эоцен-олигоцен
Температура	–	–	59	–	–
Компоненты и показатели, мг/л					
NH ₄	–	90	–	–	–
K	} 4250	} 10398	} 14254	} 3393	} 2965
Na					
Mg	26	14	7	7	7
Ca	19	241	46	25	28
Cl	4606	12598	4108	1774	1810
Br	18	121	20	–	–
J	15	76	42	–	–
SO ₄	77	52	38	80	291
HCO ₃ + CO ₃	4856	7076	30964	5852	4523
pH		7.7	7.6		
Формула химического состава	$M_{15.2} \frac{C159.4HCO_3 34.4}{Na98.6}$	$M_{31.5} \frac{C175HCO_3 24.6}{(Na + K)95.9}$	$M_{49.5} \frac{HCO_3 81 Cl 118}{Na99.5}$	$M_{11} \frac{HCO_3 63 Cl 134}{Na98.8}$	$M_{9.6} \frac{HCO_3 57 Cl 139}{Na99}$

темами состояния химического равновесия, а многофакторность условий формирования химического состава в современных компьютерных программных средствах достаточно легко учитывается в любом диапазоне граничных условий [14]. Больше того, на основе вычислительного эксперимента возможно определить количественный эффект геохимических процессов при самых различных вариациях этих граничных условий, включающих изменения термобарических условий, газового состава гидрогеохимических систем, их температур. Этому и посвящается настоящая статья, которая является продолжением наших предыдущих публикаций [15–17] по формированию высококарбонатных щелочных подземных вод в различных гидрогеологических структурах. В ее основу положен синтез обобщений природного эмпирического материала по химическому составу высококарбонатных вод, составляющих основу инверсии, с анализом причин их формирования на основе современных методов термодинамического моделирования геохимических процессов. Идеология статьи связана с представлениями о ведущей роли граничных условий протекания геохимических процессов (парциальные давления CO₂, T : Ж отношения взаимодейст-

вий, температура) в формировании химического состава подземных вод.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИНВЕРСИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД; ПРОБЛЕМЫ, ПОДЛЕЖАЩИЕ РЕШЕНИЮ

Зависимость проявления инверсии от возраста гидрогеологических структур

В зависимости от возраста и историко-геологического развития гидрогеологических структур в них может проявляться полная или неполная (частичная) инверсия [7, 8]. Полная инверсия свойственна молодым гидрогеологическим структурам, она характеризуется значительным уменьшением минерализации подземных вод (обычно до значений менее 35 г/л) и приводит к формированию классических высококарбонатных Cl–Na, Cl–HCO₃–Na и HCO₃–Cl–Na геохимических типов подземных вод.

Такая полная инверсия химического состава подземных вод установлена в структурах альпийской складчатости (Предкавказский, Куринский, Западно-Туркменский, Предкарпатский, Закарпатский, Северо-Сахалинский артезианские бассейны), а также в гидрогеологических структурах

Таблица 2. Существующие гипотезы опреснения подземных вод и роста в них концентраций карбонатов

Существующие гипотезы	Авторы, поддерживающие гипотезы
<i>Гипотезы опреснения и формирования химического состава</i>	
1. Внедрение метаморфогенно-эндогенных вод	В.А. Кротова Е.С. Гавриленко Г.П. Якобсон
2. Поступление газопоровых термальных флюидов с CO ₂ в зоны седиментационных рассолов	Ю.А. Ежов
3. Древняя инфильтрация маломинерализованных подземных вод в порогеологические структуры, содержащие рассолы	В.А. Сулин А.А. Карцев
4. Активная инфильтрация подземных вод из горных обрамлений гидрогеологических структур	Н.К. Игнатович В.Б. Порфирьев
5. Разбавление морских седиментационных вод растворами, отжатыми из осадочных пород	Г.М. Сухарев Е.А. Барс Е.Ф. Станкевич
6. Дегидратация глин в ходе их минеральных литогенетических преобразований	Л.Н. Капченко А.М. Никаноров А.А. Карцев
7. Выделение кристаллогидратных вод при разрушении газовых гидратов	Г.Д. Гинсбург Г.А. Иванов
8. Дистилляция и конденсация водоуглеродных парагазовых смесей	В.В. Колодий Б.И. Султанов
9. Обратная геохимическая метаморфизация морской воды и рассолов "хлоридного" типа	М.Г. Валяшко
<i>Гипотезы увеличения концентраций HCO₃⁻ в инверсионных водах</i>	
1. Преобразование органических веществ при их метаморфизации	О.В. Равдоникас А.Н. Капченко С.И. Смирнов
2. Микробиологическая сульфатредукция в присутствии органических веществ	В.А. Сулин
3. Поступление в подземные воды CO ₂ из глубинных зон	И.А. Лагунова
4. Взаимодействие вод, обогащенных CO ₂ , с полевошпатовыми породами	Е.В. Посохов

эпигерцинских активизированных плит (Западно-Сибирский, Южно-Мангышлакский, Западно-Крымский артезианские бассейны). Глубина залегания опресненных подземных вод аномально-химического состава в таких структурах колеблется в пределах первые сотни – первые тысячи метров (табл. 3). В разных бассейнах этот этаж приурочен к разным глубинам: в Предкавказских структурах это горизонты, залегающие обычно на глубинах более 2000 м ниже палеогена (хотя инверсионные воды имеются и в нижнем палеогене и даже в чокрак-карагане); в Западно-Туркменском бассейне – горизонты ниже 1000 м в нижнекрасноцветной толще плиоцена; в Сахалинских структурах от 1500 до 2000 м в горизонтах миоцена; в Мангышлакских структурах – это подъяюрские горизонты (глубина более 2000 м). Для нас важно, что при формировании полнй инверсии в молодых гидрогеологических структу-

рах имеют место следующие парагенетические связи инверсионных вод, характеризующие условия их формирования в глубоких горизонтах этих структур.

1. Связь с нефтегазоносными структурами и вообще со скоплениями нефтяных углеводородов. Поэтому эти воды, будучи генетически связанными с породами, обогащенными органическим веществом, уже давно рассматриваются как поисковые признаки нефтяных углеводородов.

2. Связь с аномально-высокими пластовыми давлениями (АВПД). Пластовые давления в горизонтах, содержащих высококарбонатные инверсионные воды, значительно превышают гидростатические. Коэффициент сверхгидростатичности в них достигает 1.8–2.2 [10].

3. Связь глубины и интенсивности проявления инверсионности со значениями геотермических

Таблица 3. Характеристика геологических, геотермических и геохимических условий проявления глубинных щелочных вод в осадочных бассейнах (по И.А. Лагуновой [9] с изменениями)

Геологические условия проявления глубинных щелочных вод. Основные характеристики их солевого и газового состава	Керченско-Таманский прогиб	Южно-Каспийская впадина		Западная Сибирь			Северо-Крымский прогиб
	Керченский полуостров	Западный борг (Азербайджан)	Восточный борг (Западная Туркмения)	Запад	Север	Усть-Енисейский прогиб	Тарханкутский полуостров
Мощность осадочного чехла, м	До 11–12	До 22		3.0–3.5	7–9	До 10	До 7–10
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °С/100 м*	3.0–6.2	1.5–2.0	2.5–3.0	3.5–5.0	2.5–3.5	2.0–3.0	3.5–4.5
Глубина залегания аномальных вод, м	200	420–4000	750–2600	1700–2300	1700–2900	1950–2400	2700–3500
Возраст отложений, в которых обнаружены аномальные воды	N ₂ –K ₁	N ₂ –J	N ₂ –P	K ₁ –J ₁₋₂	K ₁ –J ₁	K ₁	K ₁
Степень опреснения, раз	2–5	17–25	10–20	0–1.5	4	4–7	4–6
Максимальное содержание HCO ₃ ⁻ в аномальных водах, –, %-экв.**	28	13–29	5.5–8.8	26–40	33–35	28–37	20
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	900–1400	2300–2500	1500–1700	1500	–	1950–2400	–
Максимальное содержание SO ₄ ²⁻ в аномальных водах, г/л	3.0	5.0	3.3	0.2	–	0.2	0.5
Максимальное содержание CO ₂ в свободных и растворенных газах зоны аномальных вод, % об.	45–80 91.7	– 15	– 9.5	88–96	6	2	43.9
Геологические условия проявления глубинных щелочных вод. Основные характеристики их солевого и газового состава	Южно-Мангышлакский прогиб	Предкавказье			Днепровско-Донецкая впадина	Волго-Уральский прогиб	
		Западное	Восточное (Герско-Сунженский прогиб)	Северо-Восточное (вал Карпинского)	Юго-восточная часть	Уметовско-Линевская депрессия	
Мощность осадочного чехла, м	До 12	До 12	До 10	До 3.5	До 10–12	До 7	
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °С/100 м*	2.5–3.0	2.5–3.0	2.5–3.0	3.0–3.5	2.5–3.0	2.0–2.5	
Глубина залегания аномальных вод, м	3130–4150	1500–4000	4070–4540	1200–2250	1750–3670	3000–3500	
Возраст отложений, в которых обнаружены аномальные воды	T	K–J	P–K ₂	K ₁	C ₁₋₂	D ₃ ⁴	
Степень опреснения, раз.	8	3–10	20–23	2–50	1.2–2.0	2.0–2.5	
Максимальное содержание HCO ₃ ⁻ в аномальных водах, –, %-экв.**	8–10	17–25	11	25	0.1	0.3–0.4	
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	–	–	4200–4500	–	–	4000–4900	
Максимальное содержание SO ₄ ²⁻ в аномальных водах, г/л	0.5–0.7	0.3	3.0	0.3	0.27	0.5	
Максимальное содержание CO ₂ в свободных и растворенных газах зоны аномальных вод, % об.	72	11–30	–	60	7–8	15.5	

* Данные сняты с “Карты распределения геотермического градиента в верхней части земной коры”, под ред. Ф.А. Макаренко, М., ГИН АН СССР, 1972.

** A⁻ + K⁺ = 100%-экв. (сумма катионов и анионов).

градиентов в данной гидрогеологической структуре. Чем больше геотермический градиент, тем ближе к поверхности залегают инверсионные воды (табл. 3). Минимальная глубина их проявления характерна для наиболее активных в тектоническом отношении структур с максимальными значениями геотермического градиента. Классический пример – Керченско-Таманский прогиб с геотермическим градиентом 3.0–6.2°C/100 м, в котором глубина проявления аномальных вод составляет первые сотни метров. Суммируя эти положения в синтезе с ранее опубликованными материалами, нетрудно прийти к выводу, что инверсионные гидрогеохимические системы нижнего этажа молодых структур по своей генетической основе являются элизионными или даже термогидродинамическими (терминология В.В. Колодия [10]) водонапорными системами.

Неполная (частичная) инверсия характерна для гидрогеологических структур областей более древней складчатости (Волго-Уральский, Прикаспийский, Печорский, Днепровско-Донецкий, Хатангский и другие артезианские бассейны, содержащие в своих глубоких горизонтах рассолы Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава. В таких древних структурах инверсия проявляется в гораздо меньшей степени, она начинается на гораздо больших глубинах порядка 3000–4000 метров и имеет совершенно другое геохимическое содержание: происходит лишь небольшое снижение минерализации рассолов, не приводящее к смене их геохимического типа – рассолы сохраняют Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состав, но приобретают повышенные концентрации HCO_3^- (до 500 мг/л, редко более) и иногда увеличенные содержания CO_2 в составе растворенных газов (в глубоких структурах Волгоградского Поволжья до 8–15%). Это побуждает автора [7, 8] предполагать, что в данном случае мы имеем дело только с начальным проявлением инверсии, а ее полное выражение в таких древних структурах следует ожидать на глубинах 8–10 км. О вероятности этого можно судить по обнаружению в породах фундамента Волго-Уральского бассейна (Туймазы) на глубине 2100–3000 м вод, содержащих 70–98% свободной углекислоты [8], а также на основе материалов Кольской сверхглубокой скважины, вскрывшей на глубине 6350 м рассолы с высоким содержанием Cl^- и HCO_3^- [8]. Предполагается, что в большинстве древних структур существующие глубины бурения пока не достигают зон полного проявления инверсии.

Таким образом, существующие материалы показывают, что глубина полного проявления инверсии уменьшается при переходе от древних к более молодым структурам, в этом же направлении увеличивается и геохимическая полнота проявления инверсии. Формирование неполной ин-

версии в древних структурах происходит уже в гораздо более “мягких” сравнительно с молодыми структурами условиях. Из тех связей, о которых мы говорили, характеризуя полную инверсию в молодых структурах, в таких древних структурах сохраняется только связь со скоплениями нефтяных углеводородов и увеличением концентраций CO_2 в газовом составе гидрогеохимических систем. В этих древних структурах уже не осуществляются прямые связи с геотермическими градиентами и аномально высокими (сверхгидростатическими) давлениями. Такие структуры характеризуются нормальными геотермическими градиентами, а АВПД в них имеют только локальную значимость. Для таких структур более свойственно относительное гидростатическое равновесие [10]. В своей основе это уже не элизионные, а обычные гидростатические структуры с квазистациональным гидродинамическим режимом в гидрогеологических системах, обеспечивающим высокую вероятность сохранения в них высокоминерализованных и метаморфизованных в породах Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолов. Водобмен в таких структурах осуществляется за п.10 млн. лет.

Геохимическая феноменология классических инверсионных высококарбонатных подземных вод

Классическая инверсионная геохимическая зональность подземных вод формируется в (нефтегазоносных) структурах альпийского возраста – в краевых прогибах (Предкавказские бассейны, Северо-Крымский, Западно-Туркменский, Ассам-Араканский, Камбейский бассейны) и межгорных впадинах (Куринская впадина и др.). Несмотря на разную степень проявления инверсии, высококарбонатные воды этих структур характеризуются общими геохимическими особенностями и общими тенденциями их формирования и геохимической эволюции.

1. Резко выраженная геохимическая эволюция химического состава подземных вод по так называемому “содовому” (карбонатному) направлению. Напомним, что в свое время [15, 16] нами на основе геохимического анализа формирования минерализованных вод и рассолов в различных структурах земной коры были определены два направления геохимической эволюции таких рассолов: а) “кальциевое”, свойственное закрытым по CO_2 системам, в которых при увеличении минерализации рассолов постоянно сохраняется соотношение $2m_{\text{Ca}^{2+}} > m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$ и которое завершается формированием кислых рассолов Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава; и б) “содовое” (карбонатное), когда при постоянно высоких соотношениях $m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} > 2m_{\text{Ca}^{2+}}$ происходит метаморфизация Cl–Na вод в высококарбонатные, ча-

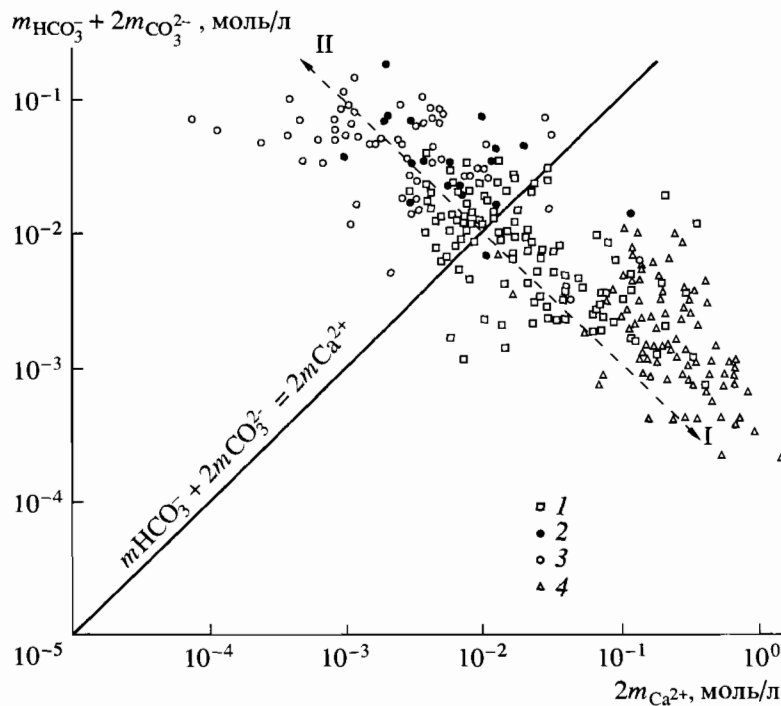


Рис. 1. Положение фигуративных точек подземных вод альпийских артезианских бассейнов на диаграмме Харди-Эгстера $m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} \leftrightarrow 2m_{\text{Ca}^{2+}}$ (использованы данные по химическому составу подземных вод Западно-Туркменского, Северо-Крымского, Предкавказского, Куринского, Северо-Сахалинского, Камбейского бассейнов). Направление геохимической метаморфизации подземных вод: I – кальциевое; II – содовое (карбонатное). Геохимический тип минерализованных подземных вод и рассолов: 1 – Cl–Na ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} < 5\%$ мг-экв); 2 – Cl–Na ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > 5\%$ мг-экв); 3 – Cl– HCO_3^- –Na, HCO_3^- –Cl–Na; 4 – Cl–Na–Ca, Cl–Ca–Na.

сто щелочные Cl–Na, Cl– HCO_3^- –Na, HCO_3^- –Cl–Na минерализованные воды.

Переходя от этих принципиальных положений к классическим инверсионным водам, сразу же подчеркнем, что их геохимическая эволюция по содовому направлению характеризуется резко выраженным превышением $m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$ над $2m_{\text{Ca}^{2+}}$ (рис. 1). Эта эволюция завершается формированием чрезвычайно высококарбонатных малокальциевых или вообще бескальциевых минерализованных вод Cl– HCO_3^- –Na или HCO_3^- –Cl–Na состава. Эта направленность эволюции химического состава подземных вод хорошо видна на диаграмме $m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} \leftrightarrow 2m_{\text{Ca}^{2+}}$, предложенной в работах Харди и Эгстера [18] и широко использованной нами в предыдущих работах для разделения геохимической эволюции подземных вод на “кальциевое” и “содовое” направления.

На рис. 1 видно, что в ходе формирования инверсионной зональности подземных вод рост концентраций в них $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (при эквивалентном снижении концентраций Ca^{2+}) может быть чрезвычайно значительным, т.е. вектор движе-

ния таких вод по содовому направлению может достигать значительных пределов. Действительно, в ходе формирования инверсионной зональности подземных вод концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в них могут достигать 30 г/л, и это, видимо, не предел. Геотектонический и гидрогеологический анализ тех структур, в водах которых происходит такое нарастание карбонатности, показывает, что воды наиболее молодых структур приобретают максимальные концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. При этом чем моложе структура, тем большими концентрациями $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ характеризуются подземные воды в инверсионных гидрогеохимических зонах (исключение составляет Южно-Мангышлакский бассейн). Максимальные (из известных сейчас) концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ содержат воды самых молодых структур Северо-Сахалинского бассейна субаквального типа, где вследствие молодости структур еще нет классического последовательного проявления инверсионной зональности, а сформирована только зона высококарбонатных минерализованных вод. И наоборот, чем древнее структура, тем меньше карбонат-

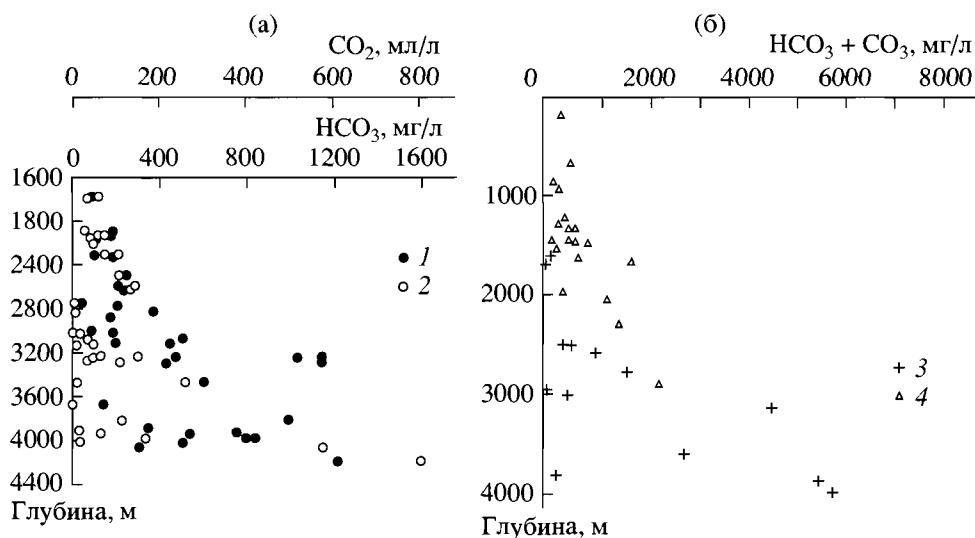


Рис. 2. Изменение содержаний HCO_3^- и CO_2 в химическом составе подземных вод: (а) доюрский и юрский водоносные комплексы Южно-Мангышлакских структур [19], 1 – HCO_3^- , мг/л, 2 – CO_2 , мл/л; (б) Ассам-Араканский (3) и Камбейский (4) бассейны (по [3]).

ность подземных вод в глубоких горизонтах (Волго-Уральский, Днепрово-Донецкий и пр. бассейны), хотя, как было раньше сказано, начальные проявления инверсии имеются и в таких древних структурах (содержание HCO_3^- увеличивается до 500–700 мг/л при обычных концентрациях менее 200 мг/л). Но в ходе такого начального проявления инверсии еще не происходит смены кальциевого типа метаморфизации на содовый – в этих водах сохраняется соотношение $2m_{\text{Ca}^{2+}} > m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$.

2. Формирование высококарбонатных инверсионных вод происходит в открытых по CO_2 гидрогеохимических системах (внешний к системе “порода–вода” источник CO_2) и для них характерны парагенетические связи между концентрациями $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и CO_2 (рис. 2). Подземные воды с максимальным содержанием HCO_3^- имеют и максимальные содержания CO_2 . При этом концентрации HCO_3^- и CO_2 в инверсионных зонах растут с увеличением глубины формирования подземных вод, особенно с приближением к кристаллическому фундаменту гидрогеологических структур. Больше того, формирование инверсионных вод в наиболее погруженных нефтегазоносных структурах альпийской зоны происходит на фоне углекисло-углеводородного состава газов водной фазы. Так, по данным В.В. Колодия [10], в наиболее погруженных структурах Восточно-Кубанского прогиба газовая фаза содержит до 24% CO_2 . Известно также, что газы поверхностных газогрязевых проявлений инверсионных вод Южно-

Каспийских и Сахалинских структур на 70–90% состоят из CO_2 . Масса заключенной в них углекислоты настолько велика, что в очагах разгрузки этих водных проявлений формируются значительные массы травертинов, подобно тем, какие образуются в очагах разгрузки классических месторождений углекислых вод.

Эта общая картина наблюдается не только в молодых структурах, но и во многих древних структурах, где имеются только начальные стадии формирования инверсионной зональности подземных вод. Так, поступление CO_2 из кристаллического фундамента Западно-Сибирского бассейна показано в работе [20]. В глубинных структурах Центрального Донбасса по данным [21] концентрации CO_2 в десятки раз превышают фоновые значения, достигают 200–480 мг/л.

Изотопные исследования [22] показали, что основная генетическая причина увеличения концентраций HCO_3^- в инверсионных водах связана или с простым растворением углекислого газа ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) или с переходом HCO_3^- из карбонатсодержащих пород ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). При этом не имеет значения, какое первичное происхождение имеет CO_2 , “мантийное” или термометаморфическое. Важно только то, что причины формирования высококарбонатных вод в инверсионных геохимических зонах генетически связаны с поступлением в гидрогеологические структуры CO_2 из глубинных зон земной коры.

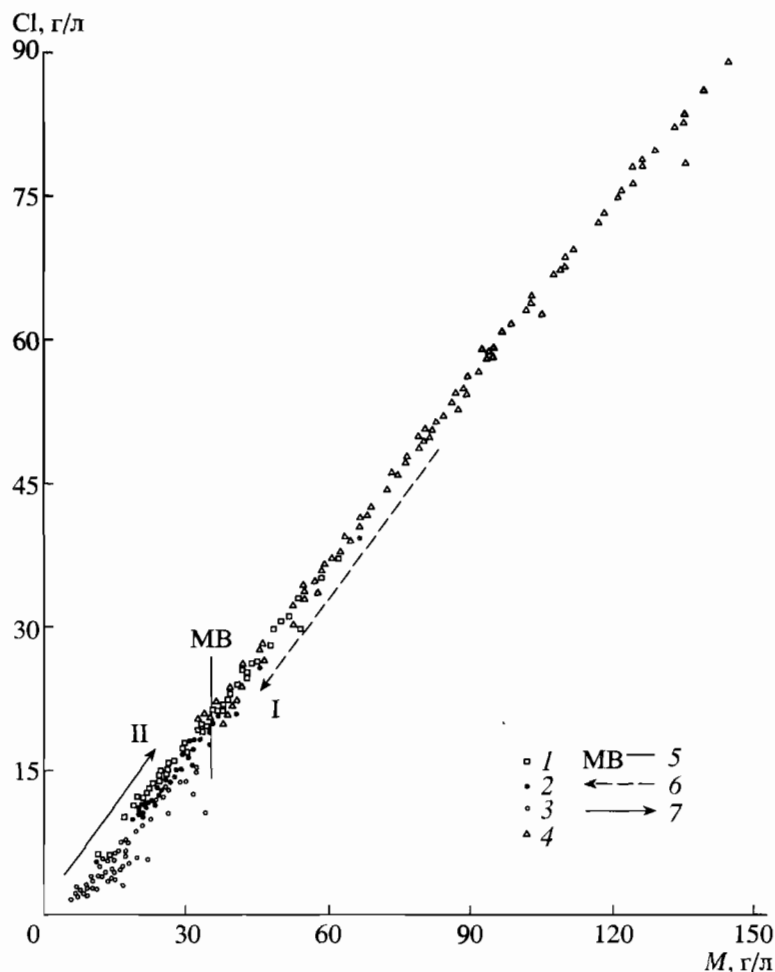


Рис. 3. Положение высококарбонатных инверсионных вод на графике зависимости хлоридности подземных вод от их минерализации. Геохимический тип подземных вод: 1 – Cl–Na ($\text{HCO}_3^- < 5\%$ мг-экв); 2 – Cl–Na ($\text{HCO}_3^- > 5\%$ мг-экв); 3 – $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ и $\text{Cl--HCO}_3\text{--Na}$ воды инверсионных вод; 4 – Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолы; 5 – морская вода. Вероятные направления формирования высококарбонатных инверсионных вод: 6 – в результате разбавления и метаморфизации рассолов Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава (обратная метаморфизация по М.Г. Валяшко); 7 – в результате метаморфизации маломинерализованных вод в породах.

3. Приближение минерализации высококарбонатных инверсионных вод к минерализации морской воды. На это явление ранее обратил внимание М.Г. Валяшко [12]. Статистически им было показано, что минерализация вод карбонатного типа (по его классификации) обычно тяготеет к 35 г/кг или становится меньше. На этом основании М.Г. Валяшко сделал вывод о том, что первичной основой инверсионных вод надо считать морскую воду (а также более концентрированные “хлоридные” рассолы), при этом карбонатные воды могут формироваться из таких вод только в том случае, когда происходит их разбавление (опреснение). Для обоснования этого положения как сам М.Г. Валяшко [12], так и его последователи [13, 23] привлекали различные геохимические процессы, но убедительного решения этой проблемы не достигли.

Для выявления связи инверсии с морской водой мы обратились к представительному материалу, полученному по различным гидрогеологическим структурам. В результате были обнаружены весьма обнадеживающие тенденции, суть которых видна на рис. 3, где типичные высококарбонатные воды Cl–Na или Cl– $\text{HCO}_3\text{--Na}$ геохимических типов (точки типа 3 на рис. 3) действительно тяготеют к минерализации морской воды 35 г/л и редко превышают ее. Таким образом, существуют два вероятных направления метаморфизации первичных минерализованных вод и рассолов в сторону формирования таких высококарбонатных вод: (а) от более минерализованных Cl–Na, Cl–Na–Ca вод и рассолов (при их разбавлении) и (б) от менее минерализованных вод различного химического состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
“ПОРОДА-ВОДА” ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ
ФОРМИРОВАНИЯ ИНВЕРСИОННЫХ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД

*Задачи моделирования, необходимые
для определения геохимических процессов,
формирующих химический состав
инверсионных вод*

Содержание этих задач изменяется в зависимости от сущности сформулированных в предыдущем разделе двух путей формирования геохимического облика инверсионных вод. Если мы исходим из гипотезы обратной метаморфизации, то мы обязаны объяснить:

- с чем связано разбавление хлоридных “кальциевых” рассолов в глубоких структурах и способно ли оно вызвать такие геохимические процессы метаморфизации, которые приведут к формированию высококарбонатных вод и к удалению из них кальция и сульфатов;
- способны ли эти процессы осуществить геохимическую эволюцию хлоридных кальциевых рассолов в Cl–Na, Cl–HCO₃–Na, HCO₃–Cl–Na геохимические типы подземных вод.

Если же мы исходим из гипотезы формирования инверсионных вод из маломинерализованных вод, то должны решить задачи:

- каков источник маломинерализованных вод в глубоких структурах;
- способны ли взаимодействия этих маломинералообразованных вод с породами обеспечить формирование высококарбонатных бескальциевых и бессульфатных вод;
- каковы граничные условия формирования таких вод.

В любом случае мы должны установить геохимические процессы, включающие две обязательные составляющие: а) рост концентраций HCO₃⁻ в водах при увеличении их рН, что приводит к образованию CaCO₃ и выведению Ca²⁺ из водной фазы системы (этот процесс имеет свое отражение в наблюдающейся в инверсионных водах обратной взаимосвязи между концентрациями Ca²⁺ и HCO₃⁻); б) снижение концентраций сульфатов, ассоциирующееся с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала инверсионных вод и возрастанием в них концентраций сульфидной серы и пиритизацией вмещающих пород.

Анализ этих процессов показывает, что они содержат определенные геохимические противоречия. Во-первых, увеличение P_{CO₂} в гидрогеохимических системах, необходимое для роста кон-

центраций HCO₃⁻, приводит к снижению рН водной фазы и сохранению в ней высоких концентраций Ca²⁺, в то время как инверсия сопровождается увеличением концентраций CO₃²⁻ и выведением из водной фазы Ca²⁺. Во-вторых, снижение концентраций Ca²⁺, исходя из принципов равновесной химической термодинамики, должно было бы способствовать увеличению SO₄²⁻ (поскольку их концентрации в равновесии с сульфатами кальция регламентируются PP_{CaSO₄}), но в инверсионных водах мы имеем обоюдное снижение концентраций Ca²⁺ и SO₄²⁻. Таким образом, мы должны допустить, что при формировании химического состава инверсионных вод действуют:

– процессы, сдерживающие снижение рН при увеличении P_{CO₂} в инверсионных водах, и даже увеличивающие эти рН до значений, необходимых для трансформации HCO₃⁻ → CO₃²⁻ и осаждения CaCO₃;

– процессы, которые способны выводить SO₄²⁻ из подземных вод в условиях снижающихся концентраций Ca²⁺.

*Использованные методы
термодинамического моделирования*

Для имитации формирования химического состава инверсионных вод было выполнено компьютерное термодинамическое моделирование взаимодействий в системах “алюмосиликатные песчано-глинистые породы – воды различного химического состава”. Предварительный анализ вероятных геохимических процессов, происходящих при формировании высококарбонатных инверсионных вод нефтегазоносных структур, показал, что такие воды формируются при непосредственном участии органических веществ вмещающих пород, извлекаемых в водную фазу. Поэтому для установления геохимической значимости органических веществ в формировании геохимического облика инверсионных вод при термодинамическом моделировании взаимодействий в системах “порода-вода” сравнивался геохимический эффект таких взаимодействий в породах, содержащих органическое вещество, и в породах, его не содержащих. При этих исследованиях принимались типичные для нефтегазоносных регионов содержания органических веществ в породах 0.2–2.0%. Предполагалось, что преобразование органических веществ происходило по схеме 2C + 2H₂O → CH₄ + CO₂ (поле углерода на Eh–рН диаграмме). Одновременно выполняли вычислительный эксперимент для определения комплекса

граничных условий, формирующих геохимический облик типичных высококарбонатных инверсионных вод: соотношения между массами взаимодействующих пород и подземных вод ($T : Ж$ отношения), парциальными давлениями CO_2 (P_{CO_2}) и температура. $T : Ж$ изменяли в пределах 1–100, P_{CO_2} от $10^{-3.4}$ до 1 бар, температуры от 25 до 150°C. При термодинамическом моделировании были использованы программы Ю.В. Шварова [14]. Определяли равновесное состояние 12 компонентной (H–O–Si–Al–Fe–Ca–Mg–Na–K–Cl–S–C) системы. В качестве типового представителя алюмосиликатных песчано-глинистых пород был принят состав по А.Б. Ронову. Предполагалось, что Cl породы (0.09%) существует в ней в форме хлорида натрия и поэтому полностью извлекается раствором. Кларковые концентрации серы (0.2%) и неорганического углерода (2%) вводились в систему в виде тех реальных форм (сульфидов, сульфатов, карбонатов), в которых эти элементы существуют в породах. Химически относительно инертное органическое вещество пород (0.2–2%) обеспечивает содержание химически активных углеводов (СН состава) в водной фазе. При моделировании рассчитывался состав водного раствора и минеральной ассоциации, которая выбиралась из 48 потенциально возможных индивидуальных твердых фаз. Для описания равновесного состояния водного раствора приняты 70 простых и комплексных частиц, вероятных в инверсионных водах. Их свободные энергии Гиббса были приведены в наших предыдущих работах. Несовершенство такого методического подхода следующие: мы не могли принять во внимание свойства реальных природных минералов (природных растворов), которые фиксируют в не извлекаемой форме часть компонентов (особенно Cl) и обладают меньшей растворимостью, чем заменяющие их в расчетах индивидуальные вещества. Мы косвенно учитывали скорости взаимодействий минералов и водного раствора через степень протекания реакции растворения минералов породы [25]. Достижению равновесия способствует длительное время формирования химического состава инверсионных вод и их относительно высокие температуры.

Влияние органических веществ пород на метаморфизацию вод различного химического состава в высококарбонатные, бескальциевые и бессульфатные воды

Необходимость изучения роли органического вещества следует из: а) постоянной обогащенности пород нефтегазоносных структур органическими веществами, особенно углеводородного (СН_n состава) типа; б) постоянного присутствия в ин-

версионных водах высоких концентраций биогфильных элементов – иода, бора и др., формирование которых генетически связано с органическими веществами пород.

Для количественного определения этого влияния при моделировании решали следующие вопросы:

- как изменяется состав первичных относительно маломинерализованных Cl–Na вод, Cl–Na–Ca рассолов при взаимодействии с породами, содержащими (и не содержащими) органические вещества; какую геохимическую эволюцию должны претерпевать эти растворы при изменении граничных условий взаимодействий ($T : Ж$, P_{CO_2} , температура);

- как влияет органическое вещество пород на Eh – pH состояния взаимодействующих с ними водных растворов и как изменяются эти Eh – pH состояния при изменении задаваемых $T : Ж$ отношений и P_{CO_2} ;

- как влияет органическое вещество на карбонатные равновесия в гидрогеохимических системах и как изменения этих карбонатных равновесий влияют на концентрации кальция;

- влияют ли трансформации органических веществ на концентрации SO_4^{2-} в водах различного химического состава, каков физико-химический механизм этого влияния, как изменяются миграционные формы серы в растворах, формирующихся под влиянием трансформаций органических веществ.

В соответствии с указанными выше возможными путями формирования химического состава инверсионных вод, выполнено моделирование изменения химического состава относительно маломинерализованных вод Cl–Na состава (минерализация этих вод намеренно была ограничена морской водой); рассолов Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава. Результаты моделирования приведены в табл. 4, 5 и на рис. 4. Исходно маломинерализованные Cl–Na растворы и морская вода, взаимодействуя с породами, не содержащими органическое вещество, приобретают высокие концентрации SO_4^{2-} (тем большие, чем большими являются задаваемые $T : Ж$ отношения), и их эволюция при росте этих отношений имеет вид Cl– SO_4 –Na → SO_4 –Cl–Na, т.е. идет по сульфатному направлению. В этой эволюции концентрации HCO_3^- приобретают геохимическую значимость только при высоких P_{CO_2} и низких $T : Ж$ отношениях (рис. 4а).

Совершенно иная геохимическая эволюция свойственна Cl–Na водам в породах, содержащих органическое вещество. Из табл. 4 следует, что в водной фазе, взаимодействующей с песчано-гли-

Таблица 4. Метаморфизация Cl-Na растворов и морской воды в песчано-глинистых породах, не содержащих (или содержащих) органические вещества, мг/л (программа GIBBS, 25°C, T : Ж 1, P_{CO₂} 10⁻² бар)

Компоненты и показатели	Породы, не содержащие органических веществ				Породы, содержащие органические вещества			
	Состав исходных растворов							
	Чистая вода	Раствор NaCl 10 г/л	Морская вода 35 г/л	Чистая вода	Раствор NaCl 10 г/л	Морская вода 35 г/л		
K	18.30	19.9	137.0	11.8	18.5	45.5		
Na	8989	13200	20600	8540	13200	20600		
Mg	0.33	0.4	5.88	0.2	0.27	0.76		
Ca	0.013	0.014	0.6	<0.01	0.1	0.1		
Cl	<0.1	6560	22700	0.1	6560	22800		
SO ₄	6435	6450	9390	0.44	0.47	0.26		
HCO ₃ + CO ₂	12813	12400	3460	17350	18150	12300		
pH	8.84	8.799	8.267	8.965	8.935	8.744		
Eh	-0.306	-0.290	-0.262	-0.353	-0.348	-0.339		
Формула химического состава	M ₂₈ (HCO ₃ + CO ₂) ₆₁ SO ₄ ₃₉ Na ₉₉	M ₃₉ (HCO ₃ + CO ₂) ₃₉ Cl ₃₅ SO ₄ ₂₆ Na ₉₉	M ₅₆ Cl ₇₂ SO ₄ ₂₂ (HCO ₃ + CO ₂) ₆ Na ₉₉	M ₂₆ (HCO ₃ + CO ₂) ₆₁ Cl ₃₈ Na ₉₉	M ₃₈ (HCO ₃ + CO ₂) ₆₁ Cl ₃₈ Na ₉₉	M ₅₆ Cl ₇₆ (HCO ₃ + CO ₂) ₂₄ Na ₉₉		

Таблица 5. Метаморфизация рассолов различной минерализации в породах, содержащих органическое вещество, мг/л (программа GIBBS, 25°C, T : Ж, P_{CO₂} × 10⁻²)

Компоненты и показатели	Минерализация 221 г/л				Минерализация 99 г/л				Минерализация 56 г/л			
	Исходный состав		Метаморфизованный состав		Исходный состав		Метаморфизованный состав		Исходный состав		Метаморфизованный состав	
	Исходный состав	Метаморфизованный состав	Исходный состав	Метаморфизованный состав	Исходный состав	Метаморфизованный состав	Исходный состав	Метаморфизованный состав	Исходный состав	Метаморфизованный состав	Исходный состав	Метаморфизованный состав
K	998	1640	875	805	805	805	19000	326	19000	19000	326	
Na	78700	86800	30125	40600	40600	40600	660	22800	660	22800	22800	
Mg	1810	1950	1820	299	299	299	1750	488	1750	488	488	
Ca	5040	97.3	4500	18.8	18.8	18.8	33200	13.9	1750	1750	13.9	
Cl	131000	141000	59100	63800	63800	63800	1440	35300	33200	33200	35300	
SO ₄ + HS	2380	0.11	2660	0.06	0.06	0.06	190	0.04	1440	1440	0.04	
HCO ₃ + CO ₂	280	404	80	635	635	635	6	1920	190	190	1920	
pH	6.2	7.18	6.1	7.48	7.48	7.48	6	7.64	6	6	7.64	
Eh	-200	-246	-200	-264	-264	-264	-200	-271	-200	-200	-271	
Формула химического состава	M ₂₂₁ Cl _{98.6} (Na + K) _{789.6} Ca _{6.6}	M ₂₃₂ Cl _{99.8} Na ₉₅ Mg ₄	M ₉₉ (Na + K) _{78.4} Ca _{13.2} Mg _{8.4}	M ₁₀₆ (Na + K) _{98.2}	M ₁₀₆ (Na + K) _{98.2}	M ₁₀₆ (Na + K) _{98.2}	M ₅₆ (Na + K) _{85.4} Ca _{9.0}	M ₆₁ Cl _{199.6} Na _{99.5}	M ₅₆ (Na + K) _{85.4} Ca _{9.0}	M ₅₆ (Na + K) _{85.4} Ca _{9.0}	M ₆₁ Cl _{199.6} Na _{99.5}	

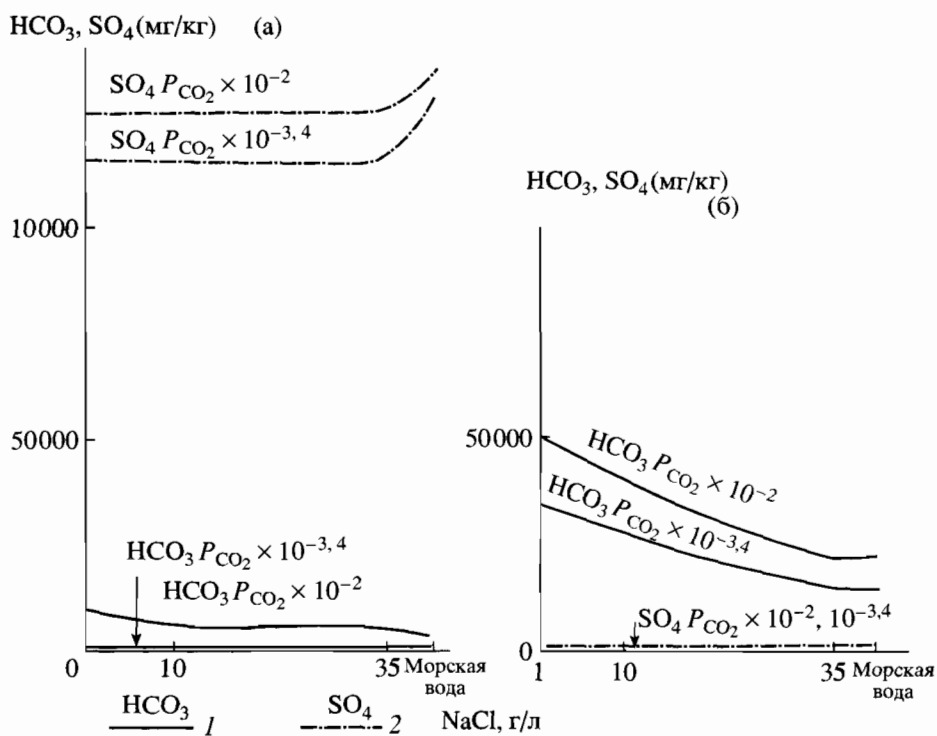


Рис. 4. Расчетные изменения концентраций HCO_3^- и SO_4^{2-} в водной фазе, взаимодействующей с породами, не содержащими (а) и содержащими (б) органическое вещество (25°C , Т : Ж 10, P_{CO_2} $10^{-3,4}$, 10^{-2} бар): 1 – HCO_3^- ; 2 – SO_4^{2-} , на линиях изменений указаны заданные P_{CO_2} , бар.

нистыми породами, содержащими 0.2% $C_{\text{орг}}$, увеличивается концентрация HCO_3^- и результирующие растворы в зависимости от P_{CO_2} и Т : Ж отношений, задаваемых в системах, приобретают $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ или $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ состав. При любых граничных условиях эти результирующие растворы объединяет общий геохимический облик – они обладают высокой карбонатностью, бессульфатны и имеют минимальные концентрации кальция. Таким образом, геохимическая эволюция маломинерализованной (менее 35 г/л) водной фазы Cl-Na состава в системах с органическим веществом всегда происходит по карбонатному, бессульфатному направлению.

Важнейшая геохимическая роль органических веществ в трансформации моделируемых гидрогеохимических систем заключается в их влиянии на изменения Eh–pH состояний водной фазы этих систем (рис. 5). В системах, не содержащих органических веществ (серия кривых а), при типичных $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ бар и Т : Ж не более 10 результирующая водная фаза независимо от ее первичного состава (растворы NaCl различной минерализации, морская вода) приобретает значения Eh порядка -250 мВ и pH менее 8.5. Такое кислотно-щелочное состояние водной фазы, не допускаю-

щее увеличения в ней значимых концентраций CO_3^{2-} , благоприятно для сохранения высоких концентраций Ca^{2+} в растворе.

Добавление органических веществ к тем же системам при аналогичных граничных условиях основательно уменьшает Eh их водной фазы (серия кривых б). Как следует из таблицы и рис. 5 при тех же P_{CO_2} 10^{-2} бар и Т : Ж не более 10, Eh водной фазы уменьшается до -350 мВ и ниже, а при меньших P_{CO_2} ($10^{-3,4}$ бар) становится менее -400 мВ. На рис. 5 показано стрелками, как перемещаются фигуративные точки результирующих водных растворов под влиянием органических веществ в сторону меньших Eh и соответственно больших pH при аналогичных P_{CO_2} . Это явление изменения окислительно-восстановительных состояний водной фазы под влиянием содержащихся в породах органических веществ имеет чрезвычайно важные последствия в формировании карбонатных равновесий в водной фазе и освобождении ее от кальция и в трансформациях форм серы в этой фазе и выведения из нее сульфат-иона.

Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала растворов имеет своим следствием перевод фигуративных точек этих растворов из

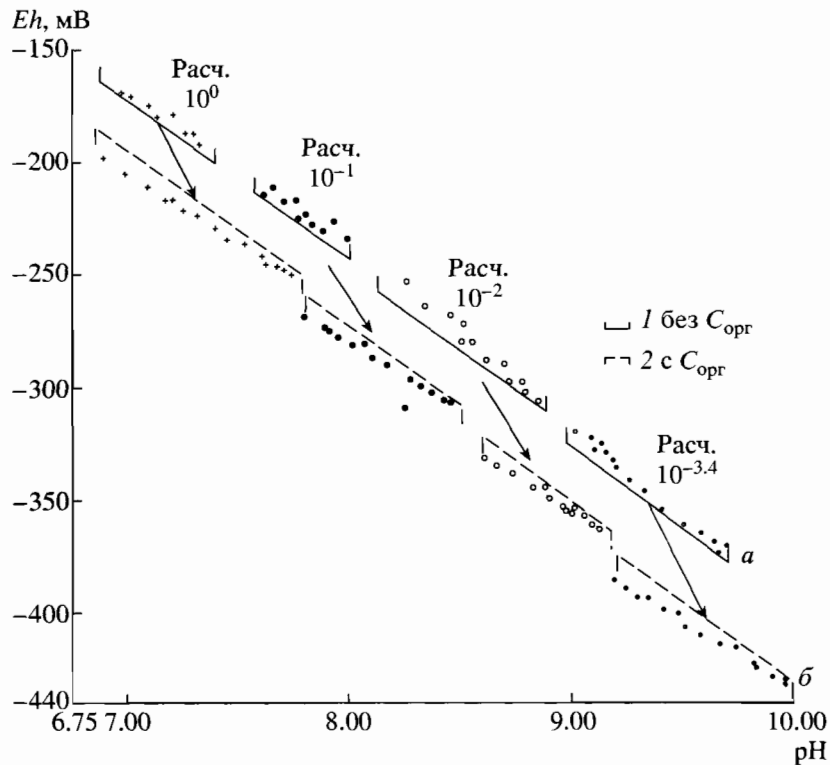


Рис. 5. Изменения окислительно-восстановительного потенциала и pH водной фазы исходного Cl-Na состава с минерализацией менее 35 г/л, взаимодействующей с породами, не содержащими (а) и содержащими (б) органическое вещество (25°C, Т : Ж 1–10. Заданные P_{CO_2} (бар) 1 – $10^{-3.4}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – 1). Границы распространения фигуративных точек с разными P_{CO_2} в системах: 1 – не содержащих органическое вещество; 2 – содержащих органическое вещество; 3 – направление изменения Eh–pH состояний водной фазы при ее взаимодействиях с породами, содержащими органическое вещество.

области их околонеутрального кислотно-щелочного состояния в область значений pH, превышающих 8.5–9.0 (рис. 5). Это приводит к сдвигу карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} ($HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$) и к образованию $CaCO_3$ (что продемонстрировано составом новообразующихся минералов при моделировании). Поэтому в тех кислотно-щелочных состояниях водной фазы, которые были получены при моделировании гидрогеохимических систем, содержащих органическое вещество, сколько-нибудь аналитически заметные концентрации кальция при P_{CO_2} менее 10^{-1} бар невозможны – результирующие растворы становятся бескальциевыми и приобретают Cl- HCO_3^- -Na состав (при высоких Т : Ж отношениях) и HCO_3^- -Cl-Na (при малых Т : Ж отношениях).

Все эти явления дают нам ответ и на последний вопрос, связанный с установлением причин снижения концентраций SO_4^{2-} в низкотермальных инверсионных водах. Сильнейшее снижение окислительно-восстановительного потенциала водных растворов, взаимодействующих с породами, обога-

щенными органическим веществом, при 25°C интенсифицирует протекание процессов сульфатредукции и эти растворы становятся практически бессульфатными: содержания SO_4^{2-} уменьшаются до 0.0 мг/кг, но зато в составе водной фазы увеличивается концентрация HS^- , а в составе новообразующихся минералов твердой фазы в значительных количествах (более 1%) фиксируется пирит. Таким образом, в системах, содержащих органическое вещество, мы видим явные следы трансформаций $SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + H_2S$. Судя по изменениям концентраций сульфидных форм серы сульфатредукция оказывается наиболее значимой при минимальных P_{CO_2} ($10^{-3.4}$ бар).

Рассмотрим результаты моделирования с гидрогеохимическими системами, содержащими реальные рассолы Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na состава. Расчитанные изменения химического состава рассолов и их Eh–pH состояний при их формировании в породах, содержащих органическое вещество, представлены в табл. 5 и на рис. 6. Они иллюстрируют следующие положения: подавляющая исходных часть реальных рассолов имеет обычно реакцию pH менее 7. При взаимодействии с поро-

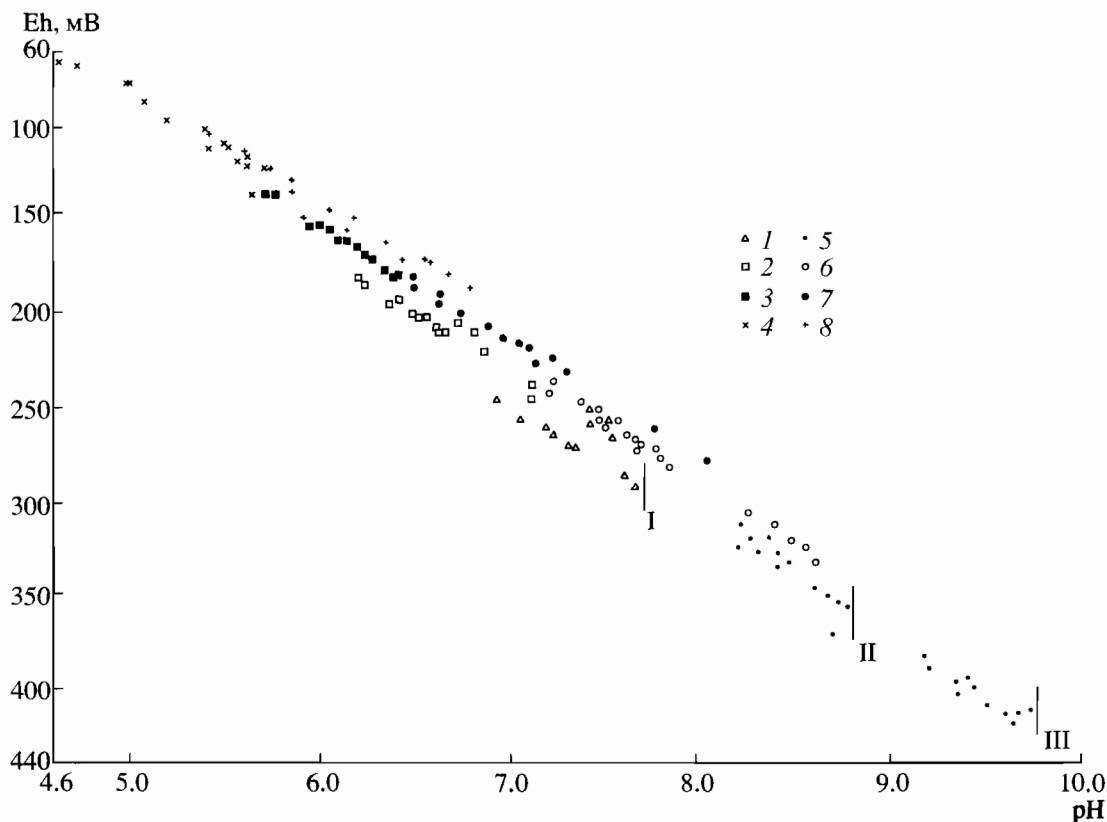


Рис. 6. Изменения Eh–рН состояния Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолов, взаимодействующих с породами, не содержащими (1–4) и содержащими (5–8) органическое вещество (25°C, T : Ж 1–10). Заданные P_{CO_2} (бар) в системах, не содержащих органическое вещество: 1 – $10^{-3.4}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – 10^0 ; в системах, содержащих органическое вещество: 5 – $10^{-3.4}$; 6 – 10^{-2} ; 7 – 10^{-1} ; 8 – 1. Границы изменения Eh–рН состояний рассолов в системах: I – не содержащих органическое вещество; II – содержащих органическое вещество; III – содержащих органическое вещество при 5-кратном разбавлении растворов.

дами, не содержащими органическое вещество, химический состав этих рассолов практически не изменяет своего химического состава (изменения находятся на уровне аналитических погрешностей), и это означает, что гидрогеохимические системы этих рассолов находятся в химических равновесных состояниях с вмещающими породами. Максимальный pH модельных рассолов в породах, не содержащих органические вещества, даже при P_{CO_2} $10^{-3.4}$ бар также не превышал 7.5 (граница I, рис. 6). Увеличение P_{CO_2} уводит фигуративные точки рассолов в еще более кислую область с соответствующим ростом их Eh до значений более –200 мВ. Такие кислые среды, не допускающие значимого увеличения концентраций CO_3^{2-} благоприятны для удержания значительных концентраций кальция в рассолах.

Так же как и в случае с маломинерализованными Cl–Na водами, присутствие в гидрогеохимических системах органического вещества передвигает фигуративные точки этих рассолов в область более высоких pH (до 8.5–8.8) и соответственно бо-

лее низких Eh. Такое перемещение оказывается вполне достаточным для выведения кальция из рассолов и их обессульфачивания. В результате происходит метаморфизация Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолов в Cl–Na рассолы с повышенными концентрациями HCO_3^- и минимальными (практически исчезающими) концентрациями SO_4^{2-} , трансформирующимися в соединения сульфидной серы (преимущественно HS^-). Но баланс форм серы в растворе здесь не сохраняется, поскольку, судя по результатам моделирования, большая часть сульфидной серы уходит в твердую фазу, образуя пирит.

Таким образом, мы получаем бескальциевые и бессульфатные Cl–Na рассолы с повышенными концентрациями HCO_3^- . Но, вследствие изначально высоких концентраций натрия в Cl–Na–Ca рассолах, такая их метаморфизация не может значительно уменьшить их минерализацию и приблизить их геохимический облик к облику типичных инверсионных вод. Такая метаморфизация даже

при высоких P_{CO_2} приближает их только к тому облику инверсионных вод, который формируется в древних структурах. Потенциал сохранения минерализации "кальциевых" рассолов оказывается настолько велик, что действие на них геохимических процессов, вызываемых обычными содержаниями органических веществ во вмещающих породах, оказывается совершенно недостаточным. Не изменяет ситуации и снижение минерализации таких рассолов. В табл. 5 показано, как влияет снижение минерализации Cl–Na–Ca рассолов на их метаморфизацию в породах, содержащих органические вещества. Это влияние выражается только в значительном росте концентраций $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ при уменьшении минерализации рассолов. В результате мы получили воды Cl–Na состава с высокими концентрациями $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, которые по своей минерализации опять же остаются высокоминерализованными рассолами, при этом чем большими Т : Ж отношениями характеризовались гидрогеохимические системы, тем большую минерализацию приобретали рассолы (область между границами II и III, рис. 6).

В заключение этого раздела мы должны сделать два дополнительных вывода, важных для последующих научных положений этой статьи:

- При аналогичных граничных условиях водная фаза систем, содержащих органическое вещество, всегда имеет гораздо большие концентрации HCO_3^- сравнительно с аналогичными (по граничным условиям) системами, его не содержащими. Очевидно, что присутствующее в породах органическое вещество надо рассматривать в качестве дополнительного источника карбонатных ионов.

- При взаимодействиях в гидрогеохимических системах "порода, содержащая органическое вещество – растворы различной минерализации – CO_2 " происходит сильнейшее увеличение минерализации результирующей водной фазы. Таким образом, результирующие растворы с минерализацией менее 35 г/л могут быть получены только при минерализации исходных Cl–Na растворов менее 10 г/л. При этом рост Т : Ж отношений в гидрогеохимических системах уже до 10 означает значительный рост минерализации результирующих растворов выше 35 г/л, особенно с увеличением P_{CO_2} . Поэтому ввод во взаимодействия с породами даже морской воды означает, что минерализация результирующих растворов уже при Т : Ж равном единице будет гораздо больше 35 г/л. Поэтому мы должны сделать заключающий этот раздел вывод о том, что при задаваемых граничных условиях (Т : Ж отношения 1–20; P_{CO_2} $10^{-3.4}$ –1, концентрация органических веществ в породах

0,2–2%) исходными для формирования высококарбонатных, лишенных кальция и сульфатов вод с минерализацией менее 35 г/л могут быть только растворы с минерализацией порядка и менее 10 г/л, а их метаморфизация должна происходить при Т : Ж отношениях не более 10 и P_{CO_2} не превышающих 10^{-2} бар.

Температурная метаморфизация подземных вод различного химического состава

Формирование высококарбонатных вод зон инверсии, происходящее на больших глубинах (1500–4500 м) особенно в условиях альпийских геоструктур с их высокими геотермическими градиентами должно испытывать мощное влияние геотемпературных полей. Это влияние сказывается в том, что температура высококарбонатных вод, содержащих 4–5 г/л $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ может достигать 100–130°C, при этом в большинстве случаев такие воды по преобладающему составу растворителя остаются хлоридно-натриевыми даже в случае их небольшой (менее 25 г/л) минерализации. Статистический анализ показывает, что содержание SO_4^{2-} в таких водах, как правило, не превышает 1 г/л, при этом его максимальные концентрации, более 1 г/л, обычно содержатся в водах с температурой, не превышающей 60–70°C. При больших температурах происходит падение концентрации SO_4^{2-} . В ходе термодинамического моделирования и вычислительного эксперимента для установления температурного фактора в формировании геохимического облика инверсионных вод мы решали следующие вопросы:

- как ведут себя карбонатные равновесия при увеличении температуры геохимических взаимодействий "порода без или с органическим веществом – вода различного химического состава";
- как изменяются Eh–pH состояния подземных вод при росте температур их формирования;
- как влияет температура на трансформации форм серы при взаимодействии подземных вод с породами в условиях различных P_{CO_2} .

В задаваемых нами граничных условиях не оказалось значимой геохимической разницы в температурных трансформациях Cl–Na и HCO_3^- –Cl–Na вод, поскольку концентрации HCO_3^- в результирующих растворах определяются только поведением CO_2 и органических веществ в поле температур. Результаты моделирования представлены в табл. 6 и на рис. 7.

Высокие концентрации $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ могут удерживаться в водных растворах только до температур 100°C. При больших температурах рас-

Таблица 6. Температурная метаморфизация $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ вод и Cl-Na-Ca рассолов в породах, содержащих органическое вещество, мг/л (программа GIBBS, T : Ж 1, $P_{\text{CO}_2} \times 10^{-2}$ бар)

Компоненты и показатели	Исходный состав	Температура		
		25	100	150
К	22.4	18.6	72.0	79.8
Na	50.44	13600	5950	2350
Mg	121	0.246	0.01	0.001
Ca	24	0.02	0.5	0.29
Cl	3009	3250	3190	3170
SO_4	51	0.21	1.51×10^{-2}	2.5×10^{-5}
HS	—	8.7×10^{-2}	116.82	225.72
H_2S	—	5.58×10^{-4}	1.99×10^{-1}	3.71
HCO_3	7137	14457	2342.4	105.53
CO_3	840	2316	1248	4.11
CH_4^*	—	1.70×10^{-2}	46.08	2016
H_2	—	1.57×10^{-5}	1.64×10^{-3}	2.92×10^{-5}
pH	≈ 8.5	9.014	8.87	7.923
Eh	—	-356	-561	-614
Формула химического состава	$M_{16} \frac{\text{HCO}_3 51 \text{Cl} 17 \text{CO}_3 12}{\text{Na} 95 \text{Mg} 4}$	$M_{34} \frac{\text{HCO}_3 58 \text{Cl} 23 \text{CO}_3 19}{\text{Na} 100}$	$M_{13} \frac{\text{Cl} 152 \text{CO}_3 24 \text{HCO}_3 22 \text{HS} 2}{\text{Na} 99.3 \text{K} 0.7}$	$M_{5.9} \frac{\text{Cl} 191 \text{HS} 7 \text{HCO}_3 2}{\text{Na} 98 \text{K} 2}$
Компоненты и показатели	Исходный состав	Температура		
		25	100	150
К	998	4190	4330	3320
Na	78700	87200	87000	87300
Mg	1810	710	85.8	34.8
Ca	5040	771	1370	1850
Cl	131000	142000	141000	142000
SO_4	2380	1.72×10^{-4}	1.07×10^{-5}	4.92×10^{-7}
HS	—	1.23×10^{-2}	0.63	5.81
H_2S	—	4.86×10^{-3}	1.87×10^{-1}	3.50
HCO_3	280	82.96	12.81	2.68
CO_3	—	3.06×10^{-1}	8.04×10^{-1}	7.08×10^{-3}
CH_4^*	—	2.67×10^{-1}	40.96	1792
H_2	—	2.32×10^{-5}	1.62×10^{-3}	5.8×10^{-2}
pH	≈ 6.2	6.979	6.635	6.289
Eh	≈ -200	-292	-393	-475
Формула химического состава	$M_{221} \frac{\text{Cl} 198.6}{(\text{Na} + \text{K}) 89.6 \text{Ca} 6.6}$	$M_{235} \frac{\text{Cl} 199.9}{\text{Na} 95 \text{K} 3}$	$M_{234} \frac{\text{Cl} 199.9}{\text{Na} 95 \text{K} 3 \text{Ca} 2}$	$M_{235} \frac{\text{Cl} 199.9}{\text{Na} 95 \text{Ca} 2 \text{K} 2}$
Компоненты и показатели	Исходный состав	Температура		
		25	100	150
К	} 19000	93.2	318	795
Na		28100	23900	22600
Mg	660	0.133	0.02	0.01
Ca	1750	0.373	3.74	45
Cl	33200	36000	35500	35600
SO_4	1440	3.31×10^{-2}	1.39×10^{-3}	1.061×10^{-5}
HS	—	0.68	29.37	34.98
H_2S	—	4.93×10^{-3}	1.97×10^{-1}	3.64
HCO_3	190	4270	581.94	16.04
CO_3	—	600	108	1.61×10^{-1}
CH_4^*	—	2.88×10^{-1}	44.8	1952
H_2	—	2.4×10^{-5}	1.62×10^{-3}	5.8×10^{-2}
pH	≈ 6	8.67	8.244	7.02
Eh	≈ -200	-401	-513	-538
Формула химического состава	$M_{56} \frac{\text{Cl} 196.6}{(\text{Na} + \text{K}) 85.4 \text{Ca} 9.0}$	$M_{64} \frac{\text{Cl} 191.9 \text{HCO}_3 6.3 \text{CO}_3 1.8}{\text{Na} 99.8 \text{K} 0.19}$	$M_{60} \frac{\text{Cl} 198.6 \text{HCO}_3 0.9 \text{CO}_3 0.4}{\text{Na} 99.2 \text{K} 0.8}$	$M_{59} \frac{\text{Cl} 199.9}{\text{Na} 97.7 \text{K} 2 \text{Ca} 0.2}$

* Это условные цифры, поскольку переход CH_4 в газовую фазу при увеличении температуры в программе не учтен.

творимость CO_2 в растворах настолько падает, что удержание в них высоких концентраций $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ становится затруднительным. В более высокотемпературных водах с низкими Eh среди форм углерода преобладают уже не карбонатные анионы, а соединения углерода с водородом (CH_4 и, видимо, следующие углеводороды). При температурах 100°C и выше основной формой углерода в высокотемпературной водной среде становится CH_4 , концентрации которого быстро растут при увеличении температуры: при 150°C они уже на несколько порядков превышают концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (табл. 6). Пока неясно, какие соединения являются источником CH_4 – карбонатные анионы $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ или отделяемые при высоких температурах органические вещества. В результате происходит трансформация $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ вод в чисто Cl-Na геохимические типы. И это в общем соответствует природным материалам о химическом составе высокотермальных вод [26].

Совместно с этими трансформациями в высокотемпературных растворах происходит и падение концентраций SO_4^{2-} . Ранее нами [24] на примере термальных углекислых вод массивов кристаллических пород было показано, что при температурах более 100°C происходит абиохимическая восстановительная трансформация сульфатных форм серы в сульфидные ($\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$). И это согласуется с результатами ранее выполненных геохимических исследований изменения форм серы при высоких температурах [27]. Оказалось, что этот процесс восстановления сульфатной серы является весьма важным для избавления высокотемпературных карбонатных вод от всех форм серы, поскольку образующиеся сульфидные формы серы фиксируются в твердой фазе моделируемых гидрогеохимических систем в виде пирита, количество которого в твердой фазе растет с ростом температуры. Последствия этого процесса температурных трансформаций серы и находят себе отражение в резких падениях окислительно-восстановительных состояний результирующих растворов (рис. 8). Чем выше температура, при которой происходят взаимодействия в наших гидрогеохимических системах, тем большие концентрации HS^- формируются в водной фазе и тем большим оказывается уменьшение Eh этой водной фазы. При температурах 150°C окислительно-восстановительный потенциал водной фазы даже в околонейтральных средах опускается ниже -500 мВ.

Как было ранее сказано, такое снижение окислительно-восстановительного потенциала раство-

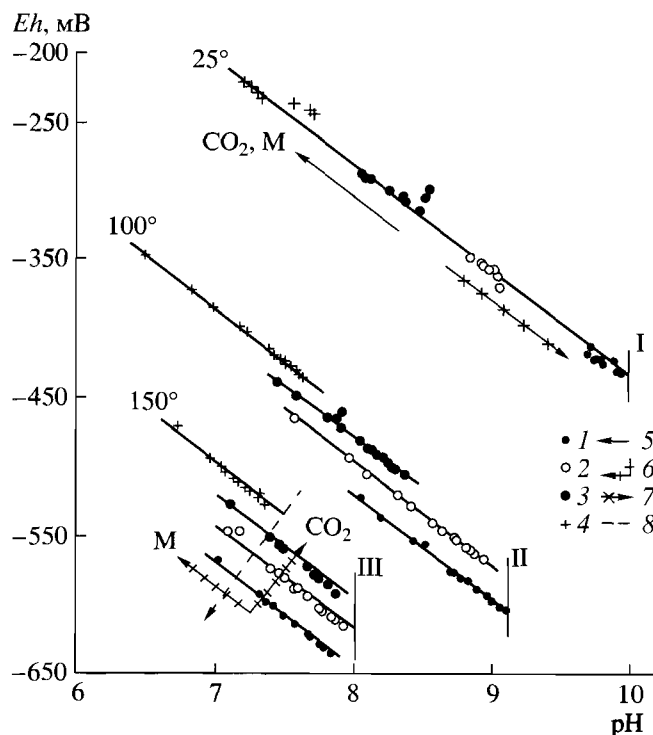


Рис. 7. Изменения Eh–рН состояния водной фазы исходного Cl-Na , $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава с минерализацией менее 35 г/л при увеличении температуры взаимодействий с песчано-глинистыми породами (Т : Ж 1–10). Заданные P_{CO_2} (бар): 1 – $10^{-3.4}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – 10^0 . Направления изменения Eh–рН состояний водной фазы с ростом P_{CO_2} и ее минерализации (M): 5 – при 25°C ; 6 – при $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Направления изменений рН водной фазы при уменьшении ее Eh: 7 – при низкой температуре; 8 – при высокой температуре. Границы изменения Eh–рН состояний водной фазы при температурах: I – 25°C ; II – 100°C ; III – 150°C .

ров сопровождается значительным уменьшением их рН, и это определяет формирование таких условий, которые оказываются благоприятными для роста концентраций кальция в высокотемпературных растворах. И, таким образом, температурные трансформации растворов приводят не только к формированию малокарбонатных и малосульфатных вод Cl-Na состава, но и к дальнейшей их температурной метаморфизации в Cl-Na-Ca воды. При этом чем выше температура растворов, тем большим оказывается сдвиг фигуративных точек в сторону меньших рН и тем больше вероятность трансформаций Cl-Na вод в кальциевую сторону.

Следовательно, падение окислительно-восстановительного потенциала растворов “полезно” для формирования геохимического облика типичных инверсионных вод только до тех пор пока это падение сопровождается увеличением их рН, т.е. до

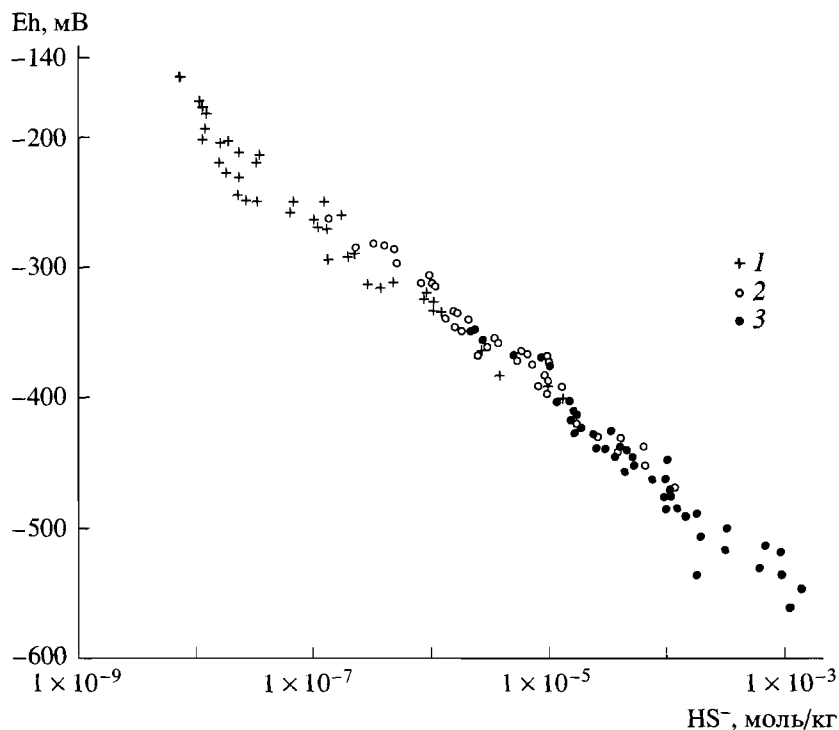


Рис. 8. Расчетные изменения концентраций HS^- при температурных трансформациях $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^-$ в подземных водах различного химического состава и влияние этих концентраций на окислительно-восстановительный потенциал подземных вод (25°C , T : Ж 1 – 10, P_{CO_2} $10^{-3.4}$ – 10^{-1} бар). Заданные температуры: 1 – 50°C ; 2 – 100°C ; 3 – 150°C .

температур порядка 100°C . В этом диапазоне благоприятность условий для формирования высококарбонатных бескальциевых вод определяется двумя факторами – парциальными давлениями CO_2 в гидрогеохимических системах и минерализацией их водной фазы (рис. 7). Чем меньше минерализация воды, тем большим оказывается сдвиг фигуративных точек в сторону больших рН и больших концентраций HCO_3^- и наоборот, чем большей оказывается минерализация растворов, тем больше их способность удерживаться от увеличения рН и соответственно от увеличения в них концентраций карбонатных ионов.

Существует гораздо меньшая благоприятность температурной метаморфизации кальциевых рассолов в высококарбонатные инверсионные воды. Их положение на температурной Eh–рН диаграмме показано на рис. 9. Из этого рисунка следует, что некоторое подобие трансформации рассолов в высококарбонатные и менее кальциевые Cl–Na воды возможно только до температур порядка 50°C . При больших температурах вместе с падением окислительно-восстановительного потенциала начинается уменьшение рН водной фазы и соответственно создаются благоприятные условия для сохранения и даже роста в ней кон-

центраций кальция. В результате такой температурной эволюции рассолы приобретают еще больший кальциевый облик. Разбавление рассолов удерживает их от сдвига в “кислую” сторону при уменьшении их окислительно-восстановительного потенциала, при этом чем больше разбавление рассолов, тем меньше оказывается этот сдвиг.

Таким образом, температурная трансформация растворов во взаимодействующих системах “порода–вода” в высококарбонатные бескальциевые воды возможна только для определенного температурного предела, определяемого минерализацией растворов. Чем больше их минерализация, тем меньше их способность к температурным трансформациям в “содовом” направлении. Благоприятный эффект температурной метаморфизации менее минерализованных (менее 35 г/л) растворов сохраняется до температур порядка 100°C , у более минерализованных рассолов он гораздо меньший. При температурных условиях, превышающих этот предел, метаморфизация водной фазы оказывается направленной в сторону формирования бескарбонатных, бессульфатных Cl–Na–Ca рассолов с увеличивающимися концентрациями кальция.

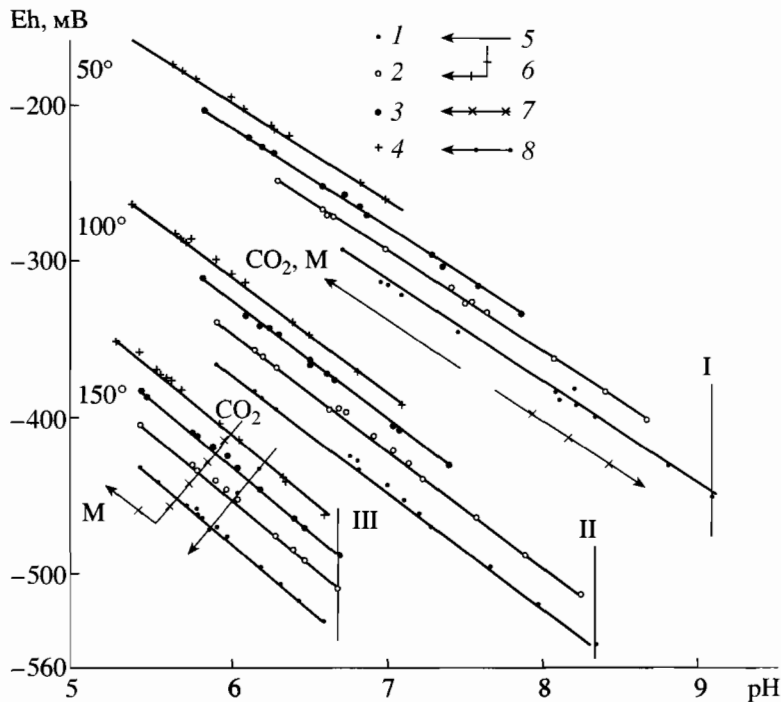


Рис. 9. Изменения Eh–pH состояний рассолов исходного Cl–Na–Ca состава с минерализацией до 220 г/л при увеличении температуры их взаимодействия с песчано-глинистыми породами (программа GIBSS, T : Ж 1–10). Заданные P_{CO_2} (бар): 1 – $10^{-3.4}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – 1. Направления изменения Eh–pH состояний водной фазы с ростом P_{CO_2} и минерализации: 5 – при 50°C; 6 – при 150°C. Изменения pH водной фазы при уменьшении ее Eh: 7 – при 50°C; 8 – при 150°C. Границы изменения Eh–pH состояний водной фазы при температурах I – 50°C; II – 100°C; III – 150°C.

УСЛОВИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ ИНВЕРСИОННЫХ ВОД В НЕФТЕГАЗОВЫХ СТРУКТУРАХ

Термодинамическое моделирование взаимодействий “порода–вода” позволило нам определить условия протекания геохимических процессов, формирующих геохимический облик высококарбонатных инверсионных вод и установить основные черты этих процессов, объединяющие разные гипотезы формирования химического состава высококарбонатных инверсионных вод. Во введении этой статьи отмечено два принципиальных взгляда на генетические условия формирования инверсионных вод. Первый [10] основывается на положении о том, что инверсия связана со скоплением нефтяных углеводородов и геохимический облик маломинерализованных инверсионных вод создается трансформациями этих углеводородов (конденсация водо-углеводородных смесей) и соответственно инверсионные воды надо рассматривать в качестве поискового показателя скопленных углеводородов. Второй взгляд основан на том, что формирование маломинерализованных инверсионных вод – это закономерный результат

общего геолого-исторического и геотермического развития глубоких горизонтов гидрогеологических структур [7–9].

Результаты нашего термодинамического моделирования показали, что в зависимости от общей геологической ситуации инверсионные воды могут формироваться как под влиянием органических веществ пород (правда, не в понимании В.В. Колодия [10]), так и под влиянием определенных геотермических ситуаций. Действительно, при 25°C роль органических веществ пород при определенных P_{CO_2} в формировании геохимического облика инверсионных вод может быть основополагающей. Их роль сводится к формированию таких Eh–pH состояний подземных вод, которые “освобождают” эти воды от кальция и сульфатов (через инициирование процессов сульфат-редукции) и увеличивают в них концентрации карбонатных ионов.

Другим важнейшим фактором формирования геохимического облика инверсионных вод являются геотермические условия гидрогеологических структур и температура формирования в них подземных вод. Этот фактор эффективно действует в пределах температурного диапазона 50–100°C независимо от присутствия (отсутствия) орга-

нических веществ в гидрогеохимических системах, и его геохимический эффект также выражается в создании таких окислительно-восстановительных состояний подземных вод, которые освобождают их от Ca^{2+} и производят такие трансформации в них форм серы, которые выводят ее в виде сульфидов в твердую фазу.

Таким образом, оказывается, что в обоих случаях решающим в формировании геохимического облика инверсионных вод надо считать окислительно-восстановительные процессы, изменяющие геохимическую среду подземных вод и создающие в них условия неблагоприятные для существования кальция и сульфатов в водной фазе. При этом разные условия формирования подземных вод могут инициировать такие процессы, которые приводят к одинаковому результату.

Не менее важная сторона заключается в различной способности первичных водных субстратов направленно изменять свой химический состав под влиянием окислительно-восстановительных процессов и приобретать геохимический облик инверсионных вод. Ранее в этой статье было сказано, что возможны два вида первичных субстратов и направлений для формирования геохимического облика типичных высококарбонатных и маломинерализованных инверсионных вод.

Первый заключается в прямой метаморфизации исходных маломинерализованных вод по так называемому “содовому направлению”; второй – в обратной метаморфизации (по М.Г. Валяшко) морской воды и рассолов Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na состава, ранее сформированных явлениями галогенеза. Полученные нами материалы указывают на то, что первый путь метаморфизации оказывается гораздо более вероятным. Мы достаточно просто можем получить относительно маломинерализованные (до 35 г/л) высококарбонатные бескальциевые и бессульфатные воды из еще менее минерализованных исходных вод, но совсем не можем их получить из высокоминерализованных “кальциевых” рассолов. Некоторое подобие такого получения вырисовывается только при многократном (во много раз) разбавлении этих рассолов и соответствующем сильнейшем снижении их окислительно-восстановительной буферности. Но в этом случае уже при небольших $T : Ж$ отношениях (более 1) взаимодействия этих разбавленных вод с породами возвращают их к минерализации, превышающей минерализацию морской воды. И это побуждает нас сделать вывод о том, что обратная метаморфизация высокоминерализованных “хлоридных” рассолов в “карбонатные” маломинерализованные воды (терминология М.Г. Валяшко) маловероятна. Для ее реализации необходимы: (а) сильнейшее (в 10–20 раз) разбавление исходных высокоминерализованных “кальциевых” рассолов для снижения их $Eh-pH$

буферности; (б) резкое снижение $T : Ж$ отношений в реальных водоносных горизонтах. Иными словами, необходимо достаточно резкое изменение граничных условий формирования подземных вод, что для медленно эволюционирующих гидрогеологических структур (с их относительно временной стабильностью и инерционностью) мало реально. Следовательно, мы должны сделать вывод об отсутствии генетической связи между высокоминерализованными “кальциевыми” рассолами вышележащих горизонтов с менее минерализованными высококарбонатными инверсионными водами нижележащих. Это генетически разные воды, имеющие разный первичный источник растворителя, разные источники растворенных компонентов и соответственно разные направления их геохимической эволюции и метаморфизации. Эти геохимические типы подземных вод формируются не из друг друга, а представляют собой разные и относительно самостоятельные генетические ветви геохимической эволюции подземных вод в глубоких горизонтах. И, таким образом, при формировании геохимической зональности подземных вод в глубоких гидрогеологических структурах всегда более вероятны прямые направления их метаморфизации, при этом объективно могут реализоваться два основных направления такой метаморфизации:

- первое направление определяется метаморфизацией вод по “кальциевому” направлению. Формирование таких вод происходит при постоянно высоких отношениях $2m_{\text{Ca}^{2+}} > m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$ и завершается формированием Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na рассолов, увеличивающих свою минерализацию в ходе дальнейшей эволюции в породах до 200–300 г/л и более. Формирование этих рассолов происходит при высоких $T : Ж$ отношениях и низких P_{CO_2} в гидрогеохимических системах. Направление геохимической эволюции таких рассолов показано на рис. 1;

- второе направление метаморфизации подземных вод – “содовое”, противоположное кальциевому направлению, заключается в метаморфизации исходно маломинерализованных вод при постоянно увеличивающихся в них соотношениях $m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} > 2m_{\text{Ca}^{2+}}$. Оно завершается формированием $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типов вод при высоких P_{CO_2} и низких $T : Ж$ отношениях, а также $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и Cl-Na геохимических типов при более высоких $T : Ж$ отношениях и меньших P_{CO_2} в гидрогеохимических системах.

Но из всех этих положений следует вывод о том, что формирование типичных высококарбонатных инверсионных вод требует появления в исходных гидрогеохимических системах маломинерализованных вод.

нерализованных (минерализация во всяком случае менее 10 г/л) вод, и естественно возникает вопрос – а что же является источником таких маломинерализованных вод. Эта проблема в гидрогеологии не нова – признаки присутствия таких маломинерализованных вод в глубоких гидрогеологических структурах уже давно известны, а во многих гидрогеологических работах, посвященных формированию инверсионной геохимической зональности подземных вод в гидрогеологических структурах, рассматриваются различные причины опреснения рассолов в их глубоких горизонтах. И поэтому наша задача здесь сводится к тому, чтобы выбрать из результатов этих исследований такие источники маломинерализованных вод, которые бы максимально согласовывались с результатами нашего моделирования.

Среди существующих представлений и гипотез, объясняющих опреснение подземных вод в глубоких горизонтах (инфильтрация атмосферных осадков; большая гидродинамическая активность горизонтов, содержащих опресненные воды; подземное испарение и конденсация водно-углеводородных смесей; отжим поровых и связанных вод; дегидратация глинистых минералов), нашим результатам наиболее соответствуют гипотезы отжима поровых и связанных вод и дегидратация глинистых минералов.

Только эти явления отжима и дегидратации глини способны объяснить выделение такого большого количества маломинерализованных вод, которые необходимы для формирования инверсионных вод с минерализацией менее 35 г/л. Эти закономерно возникающие на катагенетической стадии литификации явления создают мощные источники маломинерализованной воды и обеспечивают низкие $T : Ж$ отношения, потребные для формирования инверсионных вод. Важнейшим является положение о том, что при увеличении давлений сначала отжимается свободная (поровая) вода, близкая по минерализации и хлоридности к морской воде, затем рыхло связанная и наконец прочно связанная. Соответственно по мере увеличения накладывающихся давлений минерализация отжимаемых вод и их хлоридность уменьшаются [30]. Напомним, что прочно связанная вода является наименее минерализованной “чистой” водой.

Масштабы отделения таких маломинерализованных вод из пород в глубоких гидрогеологических структурах альпийского возраста оказываются значительными. Так, по данным [10], для условий Западно-Туркменской впадины при уплотнении глини апшеронского яруса до значений равновесной пористости выделится 1.6×10^3 км³ воды. При разгрузке, равной современной (3×10^{-3} км³/год) на это потребуются 0.5×10^6 лет. Вопросам отжима воды из пород и участия в этом

процессе дегидратации глини посвящены многие работы [11, 28–31]. Для нас особенно важны положения Дж. Берста [31], которым на примере нефтегазоносных структур Мексиканской впадины показано, что активная дегидратация глини наступает под воздействием температур 100–135°C, что соответствует глубинам 2500–4000 м. Решающее значение в дегидратации глини отводится действию температур, что в общем-то согласуется с результатами наших исследований. По данным М.С. Бурштара и др. [32], отжим связанных вод в северокавказских структурах происходит на глубинах более 3000 м, после того как на меньших глубинах произошло отжатие поровой воды. Это вполне реальное явление, согласующееся с глубинами формирования инверсионных вод.

Из работ Ломтадзе [28–29] известно, что в нефтегазовых структурах существует синхронность выделения органических веществ из пород с началом отжима из них связанной воды. По материалам Ю.В. Мухина [30], выделение органических веществ из пород должно происходить одновременно с выжиманием связанных вод и, по-видимому, оно пропорционально количеству последних. Расчеты этого автора показали, что при этом в нефтегазоносных структурах из пород отделяются значительные массы органических веществ. Так в ходе тектонической эволюции майкопских глини в Азово-Кубанском бассейне из каждого 1 м³ породы было отжато 1.22 кг битумов, что при мощности пород 850 м дает около 1 млн. т/на км² их площади. И наконец, изотопия инверсионных опресненных вод наиболее соответствует тем изотопным соотношениям, которые являются показателем дегидратации глини – она характеризуется положительным кислородно-изотопным сдвигом и отрицательным водородным [33–36].

Совершенно очевидно, что все эти положения наиболее относимы к молодым структурам альпийского возраста, где: а) формируется элизионный и термогидродинамический (по В.В. Колодию [10]) режим формирования подземных вод и где вследствие реализации сверхвысоких давлений и высоких геотермических градиентов процессы отжима маломинерализованных связанных вод и дегидратации оказываются наиболее значимыми и наиболее влияющим на формирование химического состава глубоких подземных вод и где б) всегда существуют необходимые для формирования высококарбонатных вод концентрации CO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы смогли ответить не на все вопросы, связанные с формированием инверсионных вод и инверсионной геохимической зональности. В данном исследовании мы рассмотрели ситуации различного существования кальциевых рассолов и высоко-

кокарбонатных маломинерализованных инверсионных вод. Но существует и так называемая переменная зональность, когда высококарбонатные воды в вертикальном разрезе чередуются с кальциевыми рассолами, то есть разные направления метаморфизации объединяются в одной мегаструктуре.

Имеется и нерешенная пока проблема увеличения сульфатности подземных вод в глубоких горизонтах инверсионных зон. Решение этих проблем методами термодинамического моделирования геохимических процессов вполне возможно и, по нашему убеждению, ключ к их решению лежит в анализе эффектов геохимических процессов в поле различных граничных условий, задаваемых гидрогеологическими и геотермическими особенностями глубоких геологических структур. Пример такого подхода к анализу эффектов геохимических процессов в поле различных граничных условий (T : J , P_{CO_2} , температура) был продемонстрирован нами в работе [25].

Авторы благодарны сотрудникам ВСЕГИН-ГЕО и ГЕОХИ РАН за критические замечания, высказанные при обсуждении материалов статьи, и РФФИ за предоставление гранта № 99-05-64654.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по подземным водам нефтяных и газовых месторождений Северного Кавказа / Под ред. Никанорова А.М., Мирошникова М.В. Ир. Орджоникидзе: 1970. 258 с.
2. Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974. 264 с.
3. Морозов Л.И. Нефтегазоносность зон распространения инфильтрационных вод. М.: Наука, 1980. 76 с.
4. Колодий В.В. Гидрогеология плиоценовых отложений Западно-Туркменской нефтегазоносной области. М.: Недра, 1969. 200 с.
5. Сулин В.А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Л.: Гостоптехиздат, 1946. 96 с.
6. Сулин В.А. Гидрогеология нефтяных месторождений. Л.: Гостоптехиздат, 1948. 480 с.
7. Ежов Ю.А. Закономерности распространения химической инверсии в подземной гидросфере // Советская геология. 1981. № 1. С. 106–112.
8. Ежов Ю.А. О химической инверсии в подземной гидросфере // Советская геология. 1978. № 12. С. 132–136.
9. Лагунова И.А. Условия проявления и особенности формирования вод пониженной минерализации в глубоких зонах осадочных бассейнов // Советская геология. 1979. № 2. С. 48–62.
10. Колодий В.В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере юга СССР). Киев: Наукова думка, 1983. 247 с.
11. Гуревич А.Е., Капченко Л.Н., Кругликов Н.М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 270 с.
12. Валяшко М.Г. О роли морской воды в формировании химического состава природных вод осадочной толщи // Геохимия. 1962. № 2. С. 99–104.
13. Гричук Д.В. Экспериментальные исследования метаморфизации иловых вод морских осадков при сульфат-редукции. Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1976. 31.
14. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. Крайнова С.Р. М.: Недра, 1988. 254 с.
15. Крайнов С.Р., Белоусова А.П., Рыженко Б.Н., Солонин Г.А. Генезис щелочных карбонатных загрязненных подземных вод в районах нефтегазовых месторождений // Геохимия. 1999. № 3. С. 289–301.
16. Крайнов С.Р., Белоусова А.П., Рыженко Б.Н. Геохимические системы формирования высококарбонатных щелочных подземных вод в верхних водоносных горизонтах // Геохимия. 2001. № 12. С. 1147–1154.
17. Крайнов С.Р., Белоусова А.П., Рыженко Б.Н. Причины формирования высококарбонатных щелочных вод в верхних водоносных горизонтах // Водные ресурсы, 2001. Т. 28. № 5. С. 540–551.
18. Hardie L.A., Eugster H.P. The evolution of closed-basin brines. Mineral Soc. Am. Spec. Publ. 1970. V. 3. P. 279–290.
19. Павлов Ю.С. Закономерности накопления редких элементов в глубоких водах и рассолах (на примере южного Мангышлака и сопредельных районов) // Методы изучения и оценки ресурсов подземных вод глубоких горизонтов. М.: ВСЕГИН-ГЕО, 1986. С. 18–27.
20. Розин А.А. Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна и их формирование. Новосибирск: Наука, 1977. 101 с.
21. Суярко В.О. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена. Автореф. докт. дис. 1995. 30 с.
22. Гуцало Л.К. Формирование подземных вод и газов земной коры по изотопным данным. Автореф. докт. дис. Санкт-Петербург, 1997. 98 с.
23. Левченко В.М. К вопросу о содообразовании в подземных водах // Гидрохимические материалы, 1961. Т. XXXI. 216 с.
24. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Причины геохимического разнообразия химического состава углекислых вод в массивах кристаллических пород // Водные ресурсы. 2001. Т. 29.
25. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Анализ проблемы происхождения хлоридных подземных вод и рассолов в массивах кристаллических пород методами термодинамического моделирования геохимических процессов в системе гранит/вода // Геохимия, 1997. № 10. С. 1–24.
26. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука, 1983. 215 с.
27. Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические равновесия в системах S–H₂O; Se–H₂O; Te–

- H_2O в интервале температур 25–300°C и их геохимические интерпретации // Геохимия. 1968. № 11. С. 1358–1375.
28. Ломтадзе В.Д. Роль процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод. Тр. ЛГТП АН СССР. 1958. № 16. С. 179.
29. Ломтадзе В.Д. Результаты исследования воды отжатой из глинистых отложений различной степени их литификации // Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка. 1959. № 9.
30. Мухин Ю.В. Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1965. 200 с.
31. *Burst J.F.* Diagenesis of Gulf Coast Clays Sediments and its possible to petroleum migration // Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 1969. 53. № 1. P. 73–93.
32. Бурштар М.С., Бизничаев А.Д. и др. Некоторые особенности гидрогеологии триасовых отложений Восточного Предкавказья // Геология нефти и газа. 1973. № 11. С. 51–54.
33. Селецкий Ю.Б. Дегидратация глин как возможный фактор формирования изотопного состава глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1978. № 3. С. 148–152.
34. Селецкий Ю.Б., Поляков В.А. Дегидратация: ее возможная роль в формировании изотопного состава подземных вод // Изотопия природных вод. М.: Недра, 1981. С. 30–38.
35. Селецкий Ю.Б. Изотопы водорода и кислорода в выявлении природы гидрохимической инверсии глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1983. № 2. С. 117–123.
36. Никаноров А.М., Тарасов М.Г., Федоров Ю.А. Гидрохимия и формирование подземных вод и рассолов. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 244 с.