

УДК 552.5:556.314

## ЛИТОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНАХ (НА ПРИМЕРЕ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО БАССЕЙНА)

© 2003 г. В. Г. Попов

Южно-Российский государственный технический университет  
346428 Новочеркасск Ростовской обл., ул. Просвещения, 132  
E-mail: popovvg@novoch.ru

Поступила в редакцию 12.04.2002 г.

На базе натуральных, экспериментальных и термодинамических исследований обсуждаются вопросы, касающиеся роли ионообменных процессов в формировании литолого-гидрогеохимических систем в различных термобарических обстановках подземной гидросферы. На примере Волго-Уральского седиментационного бассейна показано, что ионообменные взаимодействия в системе “вода–порода” носят зональный характер и дифференцированы по глубине бассейна. Обменно-адсорбционные процессы гидрогеохимически наиболее значимы для верхней части зоны гипергенеза мощностью до 500 м, сложенной терригенными глинистыми породами, где при их участии формируются  $\text{HCO}_3^-$ -Na и  $\text{SO}_4^-$ -Na воды с минерализацией до 20 г/дм<sup>3</sup>. В зонах ката- и метагенеза на глубинах более 1000–1500 м эти процессы не оказывают существенного воздействия на состав рассольных вод. Здесь главная роль в образовании Cl–Ca рассолов принадлежит метасоматической доломитизации известняков, относящейся к категории обменно-абсорбционных процессов.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ. КИНЕТИКА МАССООБМЕНА

Среди теоретических проблем, в равной степени относящихся как к гидрогеохимии, так и к литологии, одной из наиболее сложных и дискуссионных является проблема эпигенетических преобразований подземных вод и осадочных пород за счет ионообменных процессов. Различные аспекты ее рассматривались в работах А.Н. Бунеева, К.К. Гедройца, Э.Г. Дегенца, Дж. Дривера, А.Б. Ронова, Е.М. Сергеева, Н.М. Страхова, В.Н. Холодова, В.М. Швеца, С.Р. Крайнова и других отечественных и зарубежных исследователей. К ионообменным процессам относятся обменно-адсорбционные и обменно-абсорбционные взаимодействия в литолого-гидрогеохимических системах седиментационных бассейнов, сочетающие поглощение и воспроизводство растворенного вещества. При этом если обменная адсорбция представляет собой главным образом поверхностное явление, то обменная абсорбция протекает во всем объеме твердой фазы, т.е. затрагивает не только поверхность минеральных частиц, но и его внутреннюю структуру (кристаллическую решетку породообразующих минералов). Поэтому ионообменные явления так или иначе вызывают изменение геохимического состава как подземных вод, так и вмещающих их пород.

Кинетика и литолого-гидрогеохимические последствия ионного обмена между твердой и жидкой фазами в осадочных бассейнах контролируются

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

Механизм обменной адсорбции заключается в эквивалентном стехиометрическом замещении ионами свободного раствора ионов двойного электрического слоя глинистых минералов, в результате чего последние переходят в раствор. Среди целого ряда физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, определяющих интенсивность и направленность обменно-адсорбционных процессов между водой и породой, главными являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов и их концентрация в растворе и поглощенном комплексе (ПК) пород. Экспериментальным путем установлено [Аборенко, 1985; Гедройц, 1975], что энергия поглощения катионов снижается с уменьшением их валентности, а для равнозарядных ионов – с сокращением атомного радиуса. Исключение представляет ион водорода, адсорбционная активность которого выше не только одновалентных, но и двух-, трехвалентных элементов:  $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ .

Наиболее высокими адсорбционными свойствами обладают высокодисперсные породы с размером частиц менее 0.001 мм. Поэтому максимальный гидрогеохимический эффект обменно-адсорбционные процессы имеют в пористых тер-

ригенных существенно глинистых отложениях, ПК которых является основным вместилищем обменных катионов. Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется их двумя главными особенностями, связанными с составом и структурой: удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей [Сергеев и др., 1971].

Алюмосиликаты групп хлорита, галлуазита и каолинита (кроме каолинита в нее входят накрит и даккит) имеют жесткую кристаллическую решетку типа 1 : 1 с небольшим межслоевым расстоянием (~0.7 нм), что препятствует внедрению гидратированных катионов в межпакетные пространства их структуры. Вследствие этого они не участвуют в ионном обмене. Слабо участвуют в нем и базальные поверхности. Основная масса обменных катионов локализуется на боковых сколах кристаллической решетки, где главным образом и протекают адсорбционные процессы. Явления изоморфного замещения, создающие некомпенсированные электрические заряды, не свойственны минералам группы каолинита. Удельная поверхность их, доступная для взаимодействия с раствором, составляет 8–20 м<sup>2</sup>/г, а емкость ПК – 3–15 ммоль/100 г.

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

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

рванные связи краевых частей кристаллов и их внешние базальные плоскости.

Состав поглощенных осадочными породами ионов в первую очередь определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому признаку выделяются два основных типа ПК – морской и континентальный, в первом из которых преобладает натрий и калий ( $r\text{Na} + r\text{K} > r\text{Ca}$ ), а во втором – кальций ( $r\text{Ca} > r\text{Na} + r\text{K}$ ). При смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные седиментационными (талассогенными) растворами генетически чуждых им инфильтрационных (метеогенных) вод, обменно-адсорбционные процессы в общем случае идут в направлении насыщения ПК катионами с высокой энергией поглощения ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и накопления в растворе ионов с меньшей адсорбционной активностью ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

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

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

Емкость ПК глинистых минералов зависит не только от их кристаллохимических особенностей, но и от кислотно-щелочных и РТ-условий подземной гидросферы. В осадочных бассейнах с ростом Т и Р с глубиной, сопровождающемся снижением величины рН подземных вод, уплотнени-

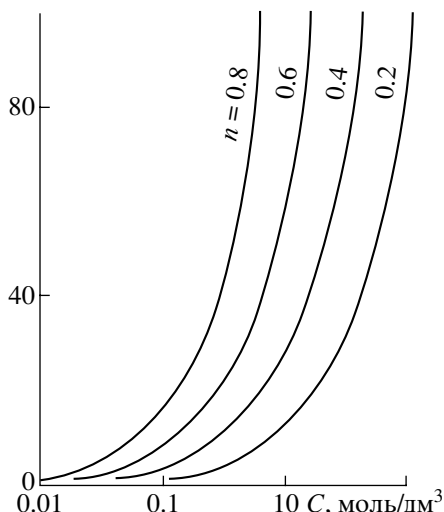


Рис. 1. Количество адсорбированных ионов  $C$ , поступающих в раствор в зависимости от емкости ПК и пористости  $n$  породы.

ем и литификацией пород емкость их ПК, как правило, неуклонно уменьшается.

В конечном итоге масса катионов, которые могут потенциально поступить из ПК в подземные воды, регламентируется емкостью ПК и пористостью терригенной породы. Влияние емкостных свойств твердой фазы на состав подземных вод очевиден. Не столь ясен вопрос, касающийся количественной оценки роли пористости ( $n$ ) в метаморфизации подземных вод. Это связано с тем, что увеличение степени дисперсности осадочных пород ведет одновременно к росту как емкости их ПК, так и  $n$ . Поэтому в ряду песок–алеврит–глина емкость ПК увеличивается от 5 до 100 ммоль/100 г, а  $n$  от 20 до 80%.

Возьмем два крайних члена этого ряда. Предположим, что в обводненных песках с емкостью ПК  $C_1 = 20$  ммоль/100 г,  $n_1 = 25\%$  и глинах с емкостью ПК  $C_2 = 100$  ммоль/100 г, пористостью  $n_2 = 70\%$  происходит “завершенный” катионный обмен, при котором все адсорбированные ионы переходят в раствор. При плотности песков  $\rho_1 = 2.65$  г/см³ и глин  $\rho_2 = 2.75$  г/см³ общий объем 100 г породы (включая поры) будет равен в первом случае  $V_1 = 50.3$  см³, а во втором  $V_2 = 121.2$  см³, объем пор соответственно –  $V'_1 = 12.6$  см³ и  $V'_2 = 84.9$  см³. Исходя из этого, максимальное количество адсорбированных ионов, которое может поступить из ПК в поровый раствор, составит для песков  $C'_1 = 20$  ммоль/12.6 см³, для глин  $C'_2 = 100$  ммоль/84.9 см³ или в расчете на 1 дм³ раствора –  $C'_1 = 1587$  и  $C'_2 = 1179$  ммоль. Такое количество адсорбиро-

ванных ионов в растворе будет обеспечено массой песка  $m_1 = 7.9$  кг и массой глины  $m_2 = 1.2$  кг.

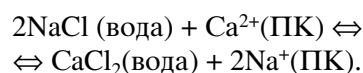
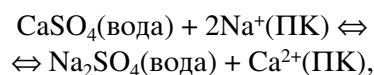
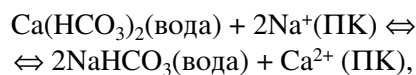
Как видно, метаморфизирующий эффект обменной адсорбции в песках выше, чем в глинах, несмотря на то, что емкость ПК глин в 5 раз больше, чем песка.

Роль ионообменных процессов в метаморфизации катионного состава воды для пород с одинаковой емкостью ПК, но различной  $n$  может быть проиллюстрирована на следующем примере. Допустим, показатели песков  $C_1$  и  $\rho_1$  те же, что и в первом примере, но их  $n$  изменяется в пределах 25–50%. При  $n_1 = 25\%$  масса ионов адсорбционного происхождения в растворе составит, как было показано, 1587 ммоль/дм³. Если же пористость песков увеличится до  $n_2 = 50\%$ , то количество вытесненных из ПК катионов снизится до 530 ммоль/дм³.

Результаты приведенных расчетов свидетельствуют, что пористость пород может явиться более значимым фактором метаморфизации состава вод, чем емкостные свойства ПК. В любом случае увеличение объема обводненных пор при неизменной емкости ПК неизбежно должно сопровождаться уменьшением массы поступающих в раствор адсорбированных ионов.

В реальных литолого-гидрогеохимических условиях осадочного чехла земной коры ( $n = 5–70\%$ , емкость ПК = 1–100 ммоль/100 г, минерализация  $M$  вод < 500 г/дм³) масса катионов адсорбционного происхождения в подземных водах может варьировать в широких пределах – от первых десятков до тысяч ммоль/дм³. Ионообменные возможности осадочных пород с различной величиной  $n$  иллюстрируются на рис. 1, базирующемся на эмпирических данных.

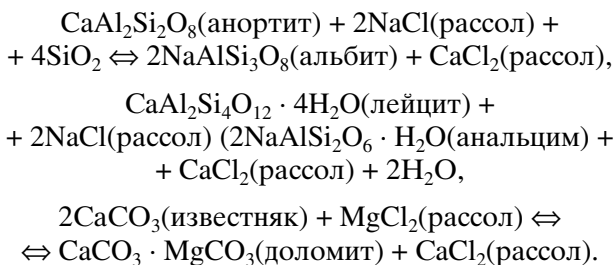
Чаще всего ионообменные адсорбционные реакции привлекаются для объяснения формирования содовых, сульфатных натриевых и хлоркальциевых вод, которые, как правило, не могут образоваться за счет прямой экстракции соответствующих солей ввиду их исключительно редкой встречаемости в осадочных породах:



Приведенные процессы носят обратимый характер, но энергетически наиболее выгодно протекание первой и второй реакции слева направо, а третьей – справа налево [Лебедев, 1965]. В связи с более высокой энергией поглощения  $\text{Ca}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Na}^+$  образующиеся при этом литоло-

го-гидрогеохимические системы в природных условиях будут наиболее устойчивыми.

В отличие от обменной адсорбции обменно-абсорбционные процессы протекают в напряженных РТ-условиях и заключаются в метасоматическом и изоморфном замещении катионов породы с крупными радиусами катионами воды (рассола) с меньшими ионными радиусами. При взаимодействии терригенных алюмосиликатных и карбонатных пород с Cl-Na-Mg-рассолами происходит переход в раствор  $\text{Ca}^{2+}$  (т.е. образование Cl-Ca-рассолов) и коренное изменение минерального состава самих пород:



Вследствие того, что ионный радиус  $\text{Ca}^{2+}$  (0.104 нм), вытесняемого из кристаллических решеток алюмосиликатов и карбонатов, выше, чем  $\text{Na}^+$  (0.098 нм),  $\text{Mg}^{2+}$  (0.074 нм) и  $\text{Si}^{4+}$  (0.039 нм) раствора, приведенные реакции в общем случае геохимически наиболее оправданны при их протекании слева направо. Важно подчеркнуть, что в связи с эквивалентным характером межфазовых взаимодействий и различными массами ионов  $\text{Na}^+$  (22.99) и  $\text{Mg}^{2+}$  (12.16), с одной стороны, и  $\text{Ca}^{2+}$  (20.04) – с другой, минерализация подвергающихся метаморфизации рассолов не остается неизменной: при обмене  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  она увеличивается от 450 до 640 г/дм<sup>3</sup>. Именно со столь высокой минерализацией и были обнаружены Cl-Ca-рассолы в раннем палеозое Сибирской и Северо-Американской платформ.

В реакциях альбитизации, анальцитимизации и доломитизации участвуют высоко минерализованные Cl-Na-Mg и Cl-Mg-рассолы, представляющие продукт сгущения маточной солеродной рапы эвапоритовых палеобассейнов до завершающих стадий галогенеза (галитовой, карналлитовой, бишофитовой). Концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  при метаморфизации Cl-Mg-рассолов в Cl-Ca по реакции доломитизации, как показали экспериментальные и натурные исследования, уменьшается от 120–80 до 5–1 г/дм<sup>3</sup>, а  $\text{Ca}^{2+}$  возрастает от 0.1–2.4 до 50 г/дм<sup>3</sup> и более.

Характер обменно-абсорбционных процессов в первую очередь определяется фаціальными условиями седиментогенеза и историей развития гидрогеологических структур. Обязательным условием протекания обменной адсорбции является наличие в осадочном чехле соленосных толщ и парагенетически связанных с ними Cl-Na и Cl-Mg-

рассолов. Метаморфизация Mg-рассолов по реакции доломитизации свойственна бассейнам, выполненным карбонатными (терригенно-карбонатными) породами.

Бассейны этого типа широко представлены в пределах древних (эпикарельских) Восточно-Европейской и Сибирской платформ (Припятский и Предуральский прогибы, Прикаспийская и Бузулукская впадины, Иркутский амфитеатр и др.). Карбонаты и эвапориты здесь имеют палеозойский возраст: от раннекембрийского до позднепермского. Наиболее крупные эвапоритовые палеоводоемы, являющиеся источником Cl-Mg-рапы, существовали в нижнем кембрии Восточной Сибири, среднем-верхнем девоне Днепровско-Донецкой впадины и нижней перми Волго-Уральской области.. Проникновение высоко минерализованной ( $M = 320\text{--}510$  г/дм<sup>3</sup>) тяжелой (плотность  $\rho = 1.227\text{--}1.367$  г/см<sup>3</sup>) рапы в подстилающие карбонатные толщи происходила по механизму плотностной (концентрационной) конвекции [Попов, 2000].

Процессы метасоматической доломитизации известняков в природных условиях реализуются в масштабах геологического времени, поскольку протекают по внутридиффузионному механизму. Поэтому не случайно, что величина отношения  $r_{\text{Ca}}/r_{\text{Mg}}$  в седиментогенных рассолах закономерно растет по мере увеличения продолжительности взаимодействия их с карбонатными породами. Она изменяется от 0.2 в современных рассолах до 1.3 в рассолах мезозоя и до 10 и более в рассолах палеозоя [Панченко, 1966].

Следует подчеркнуть, что замещение  $\text{Mg}^{2+}$  рассола на  $\text{Ca}^{2+}$  твердой фазы, ведущее к накоплению  $\text{Ca}^{2+}$  в Cl-рассоле также обосновано и экспериментальным путем [Власова, Валяшко, 1969]. В качестве жидкой фазы использовались Cl-Na-Mg-рассолы, соответствующие различным стадиям галогенеза, а твердой –  $\text{CaCO}_3$ . Опыты проводились в автоклавах при  $T_1 = 150$  и  $T_2 = 200^\circ\text{C}$  и  $P \leq 60$  МПа с недельной экспозицией. Во всех опытах в растворе был установлен рост содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и уменьшение содержания ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Количество ионов  $\text{Na}^+$  в конечных растворах при различных сочетаниях гидрогеохимических и РТ-параметров меняется незначительно как в сторону уменьшения, так и увеличения. В составе образующейся твердой фазы при  $T_1 = 150^\circ\text{C}$  преобладает кальцит  $\text{CaCO}_3$  и магнезит  $\text{MgCO}_3$ , а при  $T_2 = 200^\circ\text{C}$  – доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Влияние  $P$  на образование доломита не установлено; оно всецело зависит от  $M$ , концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе, величины отношения  $r_{\text{Mg}}/r_{\text{Ca}}$  и  $T$ .

Важно также отметить, что в связи с эквивалентным характером межфазовых взаимодействий и различием мольных объемов кальцита и доломита в результате процессов доломитизации

значительно увеличивается пористость (на 10–12%) и особенно проницаемость (на несколько порядков) исходной карбонатной породы.

Кроме отмеченных выше факторов, интенсивность и литолого-гидрогеохимические последствия обменной абсорбции в известняках существенно зависят от характера их пустотного пространства. Очевидно, что в карбонатных осадках с поровым и порово-каверновым типами пустотности влияние процессов вторичной доломитизации на минеральный состав осадков и ионно-солевой состав подземных вод окажется выше, чем в породах с трещинным типом пустотности. Этот тезис подтверждается результатами региональных литолого-гидрогеохимических исследований. Так, в Предуралье, где проникновение пермских Cl-Mg-рассолов в подстилающие каменноугольные карбонатные породы носило преимущественно площадной характер, величина отношения  $r_{Ca}/r_{Mg}$  для Cl-Ca-рассолов составляет 5–20. В Припятском прогибе поступление солеродной девонской рапы лебедянского бассейна в нижележащие задонско-елецкие известняки носило локальный характер по трещинам тектонических разломов [Порошин, 1981]. Величина коэффициента  $r_{Ca}/r_{Mg}$  для подсолевых рассолов обычно  $\leq 5$ .

#### ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО БАССЕЙНА

Вертикальная (глубинная) гидрогеохимическая зональность является основным законом существования подземных вод в недрах Земли. Применительно к седиментационным бассейнам платформенного типа главная роль в ее формировании принадлежит вещественному составу геологических формаций, слагающих чехол, и гидрогеодинамическим условиям. Региональные гидрогеологические исследования показали, что в пределах изученной глубоким бурением части осадочного разреза (до 5–7 км) абсолютно преобладающий тип гидрогеохимической зональности – прямой, выражающийся в росте  $M$  подземных вод с глубиной, обусловленном появлением в них все более и более растворимых солей.

Основной объект настоящих исследований – Волго-Уральский седиментационный бассейн, являющийся одним из наиболее крупных среди подобных геологических структур Восточно-Европейской платформы и характеризующийся исключительным разнообразием гидрогеохимических и литолого-фациальных условий. Чехол его сложен отложениями позднего протерозоя и фанерозоя, однако, основную роль на большей части региона играют породы палеозоя (девона, карбона, перми), среди которых преобладают морские карбонатные отложения мощностью до 2–3 км и более. Эвапориты (доломиты, гипсы, каменные и калийные соли), как показатели рассольных палео-

доемов, слагают значительную часть (до 500 м и более) нижнепермского (кунгурского) разреза. Гипсово-доломитовые фации отмечаются также в франском и фаменском ярусах верхнего девона, визейском и московском ярусах среднего карбона, гжельском ярусе нижнего карбона. Существенно терригенный глинистый состав имеют полифациальные (прибрежно-морские, лагунные, континентальные) толщи поздней перми. Терригенные, преимущественно континентальные осадки встречаются также в отдельных стратиграфических подразделениях карбона и девона.

Соленосной толщей кунгура осадочный чехол бассейна разделен на два гидрогеохимических этажа. Верхний этаж представлен сверху вниз пятью зонами кислородно-азотных инфильтрационных вод: 1) гидрокарбонатной кальциевой ( $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ) с  $M = 0.3\text{--}1$  г/дм<sup>3</sup>; 2) гидрокарбонатной натриевой ( $\text{HCO}_3\text{-Na}$ ) с  $M = 0.5\text{--}1.2$  г/дм<sup>3</sup>; 3) сульфатной кальциевой ( $\text{SO}_4\text{-Ca}$ ) с  $M = 1\text{--}3$  г/дм<sup>3</sup>; 4) сульфатной натриевой ( $\text{SO}_4\text{-Na}$ ) с  $M = 1.5\text{--}20$  г/дм<sup>3</sup> и 5) сульфатно-хлоридной кальциево-натриевой ( $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ ) с  $M = 5\text{--}40$  г/дм<sup>3</sup>.

В соленосной кунгурской толще выделяется зона 6 – хлоридных натриево-магниевых (Cl-Na-Mg) метаново-азотных рассолов с  $M = 230\text{--}470$  г/дм<sup>3</sup>. Она фрагментарно распространена в Соликамской, Бузулукской и Прикаспийской впадинах.

В подкунгурском этаже гидрогеохимический разрез наращивается следующими зонами: 7 – хлоридной натриевой (Cl-Na) сероводородно-углекисло-азотно-метановой с  $M = 36\text{--}320$  г/дм<sup>3</sup> и 8 – хлоридной натриево-кальциевой (Cl-Na-Ca) азотно-метановой и метановой с  $M = 200\text{--}330$  г/дм<sup>3</sup> и более.

С глубиной по мере увеличения минерализации и изменения состава газоводных растворов наблюдается рост  $T$  (до 50°C и выше) и  $P$  (до 30 МПа и более), снижение величин окислительно-восстановительного и кислотно-щелочного потенциалов водной среды ( $E_h$  от +650 до –450 мВ, pH от 8.8 до 5.0).

Существенные эпигенетические изменения с глубиной претерпевают и водовмещающие породы. В терригенных осадках глинистые минералы группы смектитов, характерные для верхней части зоны гипергенеза (глубина <500 м), постепенно сменяются гидрослюдами, каолинитом и хлоритом, доминирующими в зонах ката- и метагенеза (на глубинах свыше 1.5–2 км). В карбонатных породах большая литолого-гидрогеохимическая роль принадлежит метасоматическим процессам, ведущим к образованию эпигенетических доломитов.

Вновь обращаясь к гидрогеохимической зональности, следует отметить, что ионообменные процессы не причастны к образованию  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ,  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ , Cl-Na и  $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ -вод. Формирование их определяется растворением и экстракцией

карбонатов, гипсов и галита при участии биохимических процессов, гидролиза алюмосиликатов и смешения вод. В образовании под- и надсолевых Cl-Na-рассолов принимают также участие процессы молекулярной диффузии  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из солей.

Внутрисолевые Cl-Na-Mg-рассолы представляют собой слабоизмененную маточную рапу кунгурского солеродного бассейна, соответствующую галит-карналлитовой стадии галогенеза. Это реликтовые рассолы, сингенетичные вмещающим их солям. На стадии формирования и развития нижнепермского солеродного бассейна они имели региональное распространение [Попов, 2000].

Что же касается минеральных  $\text{HCO}_3^-$ -Na и  $\text{SO}_4^-$ -Na-вод, а также промышленных Cl-Na-Ca-рассолов, представляющих ценное полезное ископаемое, то природа их ясна недостаточно и трактуется различными исследователями по-разному. Анализ существующих представлений по вопросам генезиса этих вод показал, что ни экстракция легкорастворимых солей, ни процессы смешения и биохимической сульфатредукции не могут явиться причиной их формирования. Проблема происхождения их в Волго-Уральском бассейне за счет ионообменных процессов не обсуждалась вследствие отсутствия специальных исследований в этой области. Для решения ее выполнен анализ ПК терригенных пород палеозоя, позднего протерозоя и кайнозоя (более 400 проб), проведены петрографические, термические и рентгеноструктурные исследования, а также экспериментальные работы и литолого-гидрогеохимические балансовые расчеты в системе "вода-порода".

#### ГИДРОГЕОХИМИЯ ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Зоны  $\text{HCO}_3^-$ -Na и  $\text{SO}_4^-$ -Na-вод, как уже отмечалось, принадлежат к верхнему этажу Волго-Уральского бассейна, сложенному верхнепермскими терригенными породами преимущественно кварц-полевошпатового состава. Содержание полевых шпатов в песчаниках, служащих основными коллекторами вод, составляет 5–15%. Полевые шпаты представлены в основном плагиоклазами (андезин, олигоклаз), т.е. смешанными (Ca-Na) модификациями алюмосиликатов.

$\text{HCO}_3^-$ -Na-воды ( $M = 0.5\text{--}1.2 \text{ г/дм}^3$ ) тяготеют к пограничным горизонтам зон свободного и затрудненного водообмена. Глубина залегания их 50–200 м, мощность зоны в среднем 60–80 м. Содержание соды ( $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в солевом составе вод достигает 1100 мг/дм<sup>3</sup> (92%). Это чистый щелочной раствор с величинами pH = 7.3–8.6, Eh от + 100 до + 300 мВ,  $T = 4\text{--}6^\circ\text{C}$ .

Основными конкурирующими концепциями формирования  $\text{HCO}_3^-$ -Na-вод в терригенных поро-

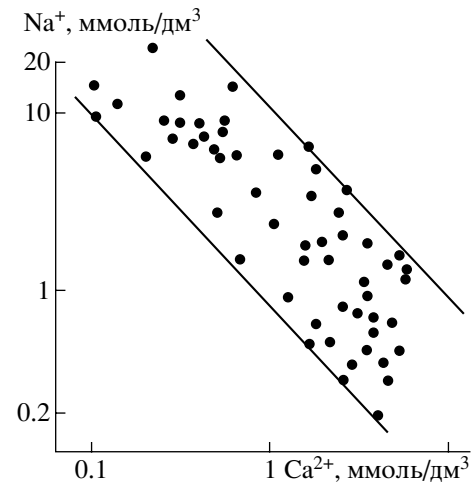


Рис. 2. Связь между концентрациями  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в содовых водах.

дах являются гидролитическая и обменно-адсорбционная. Как считается [Шварцев, 1982], при гидролизе (углекислотном выветривании) алюмосиликатов накопление  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе начинается с насыщения его  $\text{CaCO}_3$ . Этот вывод вытекает из различной растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Но, как оказалось, с увеличением минерализации от 0.3 до 1.2 г/дм<sup>3</sup> концентрация  $\text{Na}^+$  неуклонно возрастает, а  $\text{Ca}^{2+}$  уменьшается. В наиболее минерализованных содовых водах содержание  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 < 40\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$ , в то время как растворимость  $\text{CaCO}_3$  даже при низких концентрациях  $\text{CO}_2 (< 50 \text{ мг/дм}^3)$  достигает 500 мг/дм<sup>3</sup>. Обратная связь между содержанием  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в содовых водах показана на рис. 2.

Приведенная зависимость явно не согласуется с гидролитической моделью образования  $\text{HCO}_3^-$ -Na-вод. Вместе с тем она дает основание для предположения о существовании в Волго-Уральском бассейне природного механизма, регулирующего поступление в раствор  $\text{Na}^+$  и одновременный вывод из него  $\text{Ca}^{2+}$ .

$\text{SO}_4^-$ -Na-воды ( $M = 1.5\text{--}20 \text{ г/дм}^3$ ) развиты на глубинах до 300–500 м в зоне затрудненной циркуляции, расположенной ниже врезов гидрографической сети. В катионном составе вод с  $M < 6.5 \text{ г/дм}^3$  доминируют  $\text{Na}^+$  (40–90%) и  $\text{Ca}^{2+}$  (до 50%), а с  $M > 6.5 \text{ г/дм}^3$  – исключительно  $\text{Na}^+$  (70–90%). Концентрация  $\text{SO}_4^{2-} = 3.8\text{--}12.7 \text{ г/дм}^3$ , что в 3–7 раз больше чем в типичных гипсовых  $\text{SO}_4^-$ -Ca-водах. Общее количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  достигает 10.3 г/дм<sup>3</sup>. Реакция среды щелочная (pH = 7.4–8.8), Eh > 0,  $T = 5\text{--}8^\circ\text{C}$ .

Существует ряд процессов, ведущих к появлению  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в природных водах: 1) экстракция сульфатных натриевых минералов (мирабилит, тенардит и др.); 2) смешение  $\text{SO}_4^-$ -Ca и  $\text{HCO}_3^-$ -Na-вод или воздействие последних на  $\text{CaSO}_4$ ; 3) кати-

онный обмен между  $\text{Na}^+$  ПК и  $\text{Ca}^{2+}$  сульфатных вод [Посохов, 1972]. Экстракция  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  крайне маловероятна ввиду отсутствия его в верхнепермских породах. В результате реакций с участием  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  в существующих условиях вообще нельзя получить  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -воду с  $M > 1.5$  г/дм<sup>3</sup>.

Cl-Na-Ca-рассолы ( $M = 200\text{--}330$  г/дм<sup>3</sup>) представляют основной геохимический тип вод подсолевых глубоко залегающих комплексов. Они образуют выдержанную в пространстве гидрогеохимическую зону, мощность которой во впадинах фундамента бассейна достигает 5–7 км. Им свойственны высокая метаморфизация ( $r\text{Na}/r\text{Cl} = 0.1\text{--}0.7$ ,  $\text{CaCl}_2 = 20\text{--}80\%$ ), низкая сульфатность ( $r\text{SO}_4 \cdot 100/r\text{Cl} = 0.02\text{--}0.7$ ), обогащенность Вг и редкоземельными элементами, кислая реакция среды ( $\text{pH} = 5\text{--}7$ ), отрицательные значения Eh (–200...–300 мВ), азотно-метановый газовый состав с высокими концентрациями гелия He (3–10 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>). Коэффициент Cl/Vг в них снижается до 160–75, а  $r\text{Ca}/r\text{Mg}$  возрастает до 20.

Для объяснения генезиса Cl-Na-Ca-рассолов был выдвинут ряд гипотез – эндогенная, инфильтрационная и седиментогенная (талассогенная), обстоятельный анализ которых дан в специальной литературе [Посохов, 1977].

В результате выполненного комплекса литолого-гидрогеохимических исследований установлено, что обменно-адсорбционные свойства терригенных пород и их роль в метаморфизации подземных вод дифференцированы по глубине седиментационного бассейна. Наиболее благоприятная обстановка для реализации катионного обмена создавалась в его верхнем этаже, сложенном глинистыми верхнепермскими породами с большой емкостью ПК. Максимальные концентрации адсорбированных катионов (30–85 ммоль/100 г) наблюдаются в тонкодисперсных осадках – глинах и аргиллитах. Емкость обмена в глинистых песчаниках и алевролитах чаще всего составляет 20–40 ммоль/100 г. Высокая емкость ПК пород связана с гидрослюдисто-сметитовым составом слагающего их глинистого вещества. В гидродинамически активных условиях обменно-адсорбционные процессы имеют направленный характер, вследствие чего оказывают сильное метаморфизирующее воздействие на состав подземных вод. При средней емкости ПК 20–30 ммоль/100 г и  $n = 0.2$  в 1 дм<sup>3</sup> раствора может перейти >2000 ммоль (40 г) катионов, что значительно выше их фактической концентрации в гидратированном состоянии (до 250 ммоль/дм<sup>3</sup>, или 5 г/дм<sup>3</sup>).

Состав поглощенных оснований изменчив ( $\text{Ca}^{2+} = 25\text{--}95\%$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 3\text{--}47\%$ ,  $\text{Na}^+ = 1\text{--}60\%$ ,  $\text{K}^+ = 0.4\text{--}2.5\%$ ). Соотношение между щелочными и щелочноземельными компонентами, являющееся показателем генетического облика ПК, зависит от глубины залегания пород.

В самой верхней части разреза (0–50 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  $r\text{Ca}/r\text{Na} + r\text{K}$  равна 11–46, что отвечает континентальному типу ПК. Учитывая гидрохимические особенности позднепермского литогенеза, выразившиеся в широком развитии соленых и слаборассольных (натриевых) водоемов, следует заключить, что ПК пород этой зоны был перерожден в мезозойско-кайнозойский субэаральный этап развития бассейна из ПК морского типа ( $r\text{Na} + r\text{K} > r\text{Ca}$ ).

На больших глубинах, в пределах зоны  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ -вод концентрация  $\text{Na}^+$  в ПК возрастает до 0.4 г/100 г, а  $\text{Ca}^{2+}$ , напротив, снижается до 0.3–0.1 г/100 г. Величина отношения  $r\text{Ca}/r\text{Na} + r\text{K} = 0.9\text{--}1.3$ . Полное соответствие катионного состава ПК и подземных вод (рис. 3) указывает на то, что главным процессом, обеспечивающим формирование  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ -вод, является катионный обмен между водой и породой.

Как показано методами физико-химического моделирования [Попов и др., 1992],  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ -воды с более высокой минерализацией (8–15 г/дм<sup>3</sup>, типа Боржоми и Эссентуки) ионообменным путем могут образоваться в терригенных глинистых карбонатизированных породах с ПК Na-типа, в углекислой водной среде ( $\text{CO}_2 = 1\text{--}3$  г/см<sup>3</sup>) при отсутствии в твердой фазе больших количеств сульфатов и хлоридов. Подобные условия свойственны молодым (киммерийско-альпийским) орогенам и плитам (Кавказ, Предкавказье, Западная Сибирь и др.), благоприятным для генерации  $\text{CO}_2$  термометаморфическим и магматическим путем и восходящей миграции его в осадочные породы морского генезиса.

В зоне  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -вод ( $M \leq 20$  г/дм<sup>3</sup>) терригенные загипсованные породы содержат еще более высокие концентрации адсорбированного  $\text{Na}^+$  (0.22–0.56 г/100 г; см. рис. 3); коэффициент  $r\text{Ca}/r\text{Na} + r\text{K}$  для них обычно составляет 0.83–0.97. В то же время в терригенных гипсоносных толщах, обедненных адсорбированным натрием, формируются типичные  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ -растворы с  $M = 2\text{--}3$  г/дм<sup>3</sup>. Эти данные однозначно свидетельствуют об обменно-адсорбционной природе  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -вод. Поэтому в проблеме генезиса  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -вод с  $M = 5\text{--}20$  г/дм<sup>3</sup> главная задача, по нашему мнению, состоит не столько в определении роли катионного обмена в их формировании (это очевидно) сколько в установлении механизма накопления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе. Иными словами, вопрос заключается в следующем: как в результате стехиометрической обменно-адсорбционной реакции из  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ -вод с  $M = 2\text{--}3$  г/дм<sup>3</sup> образуются  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -воды со значительно более высокой минерализацией? Согласно общепринятой точке зрения (М.А. Альтов-

ский, С.А. Дуров, Е.В. Посохов и др.), минерализация образующейся в результате катионного обмена воды не должна существенно отличаться от минерализации подвергающегося метаморфизации исходного раствора.

Методика и результаты проведенного нами комплекса экспериментальных работ по выяснению генезиса  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -вод подробно описаны в работе [Попов и др., 1992]. Здесь же следует только констатировать, что процессы экстракции гипса и ионного обмена  $\text{Ca}^{2+}$  воды на адсорбированный  $\text{Na}^+$ , как и в случае формирования высокоминерализованных углекислых содовых вод, в гидродинамически подвижной среде не одноактны; они имеют многоступенчатый поступательный характер, обеспечивающий накопление в растворе больших количеств  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Именно благодаря двум взаимосвязанным и взаимообусловленным процессам, стимулирующим друг друга, – катионному обмену, ведущему к появлению в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и экстракции образующейся  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -водой новой порции  $\text{CaSO}_4$  – и происходит формирование сульфатных натриевых вод с высокой минерализацией. Поэтому заключение о равенстве минерализации исходного и конечного растворов при ионном обмене справедливо только для статических условий, при которых этот процесс реализуется в одном объеме воды.

Однако и в данной ситуации, несмотря на большие резервы в породах гипса и адсорбированного  $\text{Na}^+$ , рост  $M$  раствора и накопление в нем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  происходит только до определенного предела: в опытах соответственно до 10–12 и 9–9.5 г/дм<sup>3</sup>. Причина этого заключается в снижении растворимости  $\text{CaSO}_4$  (в опытах от 1.46 до 0.44 г/дм<sup>3</sup>) и уменьшении количества вытесняемого из ПК в раствор  $\text{Na}^+$  (от 92 до 12 мг/100 г), вызывающих затухание ионообменного процесса. При  $M = 15\text{--}17$  г/дм<sup>3</sup> (близкой к предельной  $M$  для  $\text{SO}_4\text{-Na}$ -вод региона), растворение  $\text{CaSO}_4$  завершается и литолого-гидрогеохимическая система “ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (раствор)– $\text{CaSO}_4$  (порода)–ПК” приходит в равновесное состояние.

В нижнем этаже бассейна, в гидродинамическом отношении отвечающем зонам весьма затрудненного водообмена и квазистационарного режима, а в литолого-геохимическом – нижней части зоны гипергенеза, зонам ката- и метагенеза (глубина > 1000–1500 м), влияние обменной адсорбции на состав рассолов неизбежно снижается, поскольку параллельно с ростом их  $M$  (до 300–350 г/дм<sup>3</sup>) происходит резкое падение емкости ПК пород палеозоя и позднего протерозоя (до 5–1 ммоль/100 г). Это обусловлено литификацией пород, упрощением структуры глинистых минералов в ряду смектит–гидрослюда–хлорит, а также физико-химическими условиями глубокопогруженных зон бассейна. Решающая роль при

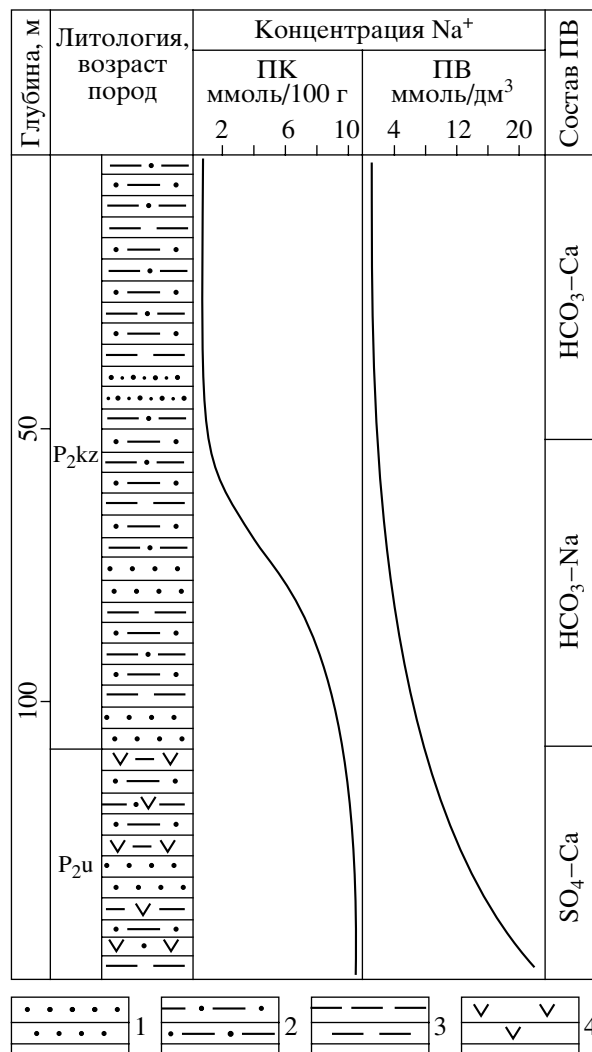


Рис. 3. Изменение концентрации  $\text{Na}^+$  в ПК и подземных водах (ПВ) верхнепермских пород с глубиной. 1–4 – породы: 1 – песчаники, 2 – алевролиты, 3 – аргиллиты, глины, 4 – гипсы.

этом принадлежит РТ-параметрам, а также геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их в необменное состояние.

На рис. 4 показана типичная для Волго-Уральского бассейна литолого-гидрогеохимическая ситуация, при которой концентрация катионов в подземных водах с глубиной растет от долей до 5 моль/дм<sup>3</sup>. Параллельно происходит уменьшение пористости  $n$  и емкости ПК пород соответственно от 0.3 и 30 ммоль/100 г у поверхности до 0.1 и 1 ммоль/100 г на глубине 5 км. Как видно, на глубине ~ 800 м находится узловая точка, в которой пересекаются кривые поведения гидратированных и адсорбированных катионов. Учитывая некоторые вариации величин  $n$  и емкости ПК, уз-



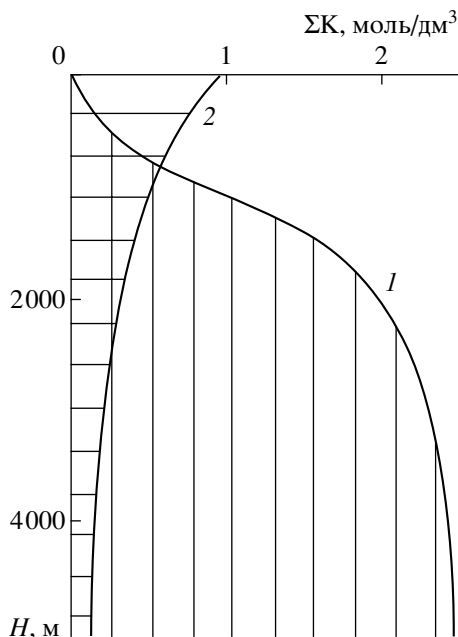


Рис. 4. Изменение с глубиной концентрации гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, вытесняемых из ПК в подземные воды (кривая 2).

ловая точка не имеет жестко фиксированного положения и может располагаться в интервале 700–1000 м. В вышележащих горизонтах емкости ПК пород вполне достаточно для полной метаморфизации вод с  $M < 50$  г/дм<sup>3</sup>. На больших глубинах масса адсорбированных катионов, которые могут быть потенциально вытеснены из ПК в подземные воды, не может обеспечить формирование катионного состава не только рассолов, но и соленых вод.

Расчетные данные хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментальных работ по метаморфизации Cl-Na-Mg ( $M = 100$  г/дм<sup>3</sup>), Cl-Na ( $M = 200$  г/дм<sup>3</sup>) и Cl-Ca-Na ( $M = 240$  г/дм<sup>3</sup>) рассолов в терригенных породах среднего девона ( $D_2$ ), нижнего и среднего карбона ( $C_1$  и  $C_2$ ). Емкость ПК их – 4–12 ммоль/100 г, среди адсорбированных ионов преобладает кальций ( $rCa/rNa + rK = 4–10$ ). Приготавливались и анализировались пятикратные рассольные вытяжки из измельченных и отмытых от легкорастворимых солей свежих навесок пород с соотношением жидкой и твердой фаз 2 : 1.

Основной вывод, полученный в результате экспериментов, заключается в том, что заметного накопления  $Ca^{2+}$  при взаимодействии указанных фаз не происходит (рис. 5). В бескальциевых Mg и Na-Mg-рассолах концентрация  $Ca^{2+}$  в заключительных вытяжках составила всего 0.3–1.8 г/дм<sup>3</sup> (0.4–6.4 %). В опытах же с наиболее крепким Ca-Na-рассолом содержание  $Ca^{2+}$  вообще не увели-

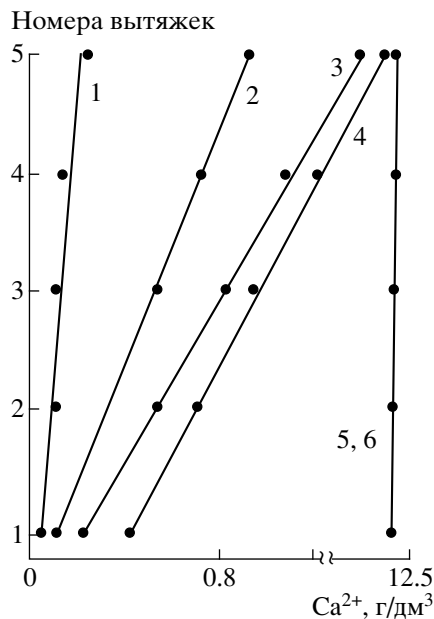


Рис. 5. Поведение  $Ca^{2+}$  в модельных растворах. 1–6 – опыты по взаимодействию: 1 – Cl-Na-рассола с аргиллитом  $C_2$ ; 2 – Cl-Na-рассола с аргиллитом  $C_1$ ; 3 – Cl-Na-рассола с аргиллитом  $D_2$ ; 4 – Cl-Mg-рассола с аргиллитом  $C_2$ ; 5, 6 – Cl-Ca-Na-рассола с аргиллитами  $C_2$  и  $C_1$ .

чилось и осталось на уровне исходного рассола (12.2 г/дм<sup>3</sup>). Не претерпел изменений и состав ПК участвовавших в реакциях пород.

#### ЛИТОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ДОЛОМИТИЗАЦИИ

Ареной обменно-абсорбционных процессов, протекающих как в карбонатных, так и в терригенных породах, является нижний этаж седиментационных бассейнов. В разрезе подкунгурского палеозоя исследуемого региона терригенные осадки по сравнению с карбонатными занимают, как указывалось, резко подчиненное положение. Поэтому процессы альбитизации и анальцитизации, как и рассмотренные выше обменно-абсорбционные взаимодействия в алюмосиликатах, не способны оказать сколько-нибудь заметного метаморфизующего влияния на состав глубоко залегающих рассолов.

В существующих литолого-минералогических условиях Волго-Уральского бассейна главная роль в формировании Cl-Na-Ca-рассолов принадлежит не ад- и абсорбционным процессам в терригенных породах, а метасоматической доломити-

зации известняков палеозоя и позднего протерозоя. Она осуществлялась под влиянием плотностной конвекции тяжелых ( $\rho = 1.29\text{--}1.37 \text{ г/см}^3$ ) Cl-Mg-маточных рассолов преимущественно из пермских эвапоритовых палеоводоемов в среду более легких ( $\rho = 1.02\text{--}1.13 \text{ г/см}^3$ ) талассогенных Cl-Na-рассолов. Этот процесс, протекающий по принципу конвективной ячейки, сопровождался частичным смещением вод различного состава и вытеснением формационных флюидов в бассейн седиментации [Попов, 2000].

Способность рассолов к доломитизации известняков оценивается полученным из закона действующих масс уравнением:  $\alpha_{\text{Mg}}^{2+}/\alpha_{\text{Ca}}^{2+} = r_{\text{Mg}}/r_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{Mg}}^{2+}/\gamma_{\text{Ca}}^{2+} = \text{ПРд/ПРк}$ , где  $\alpha_{\text{Ca}}^{2+}$  и  $\alpha_{\text{Mg}}^{2+}$  – активность ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $r_{\text{Ca}}$  и  $r_{\text{Mg}}$  – концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $\gamma_{\text{Ca}}^{2+}$  и  $\gamma_{\text{Mg}}^{2+}$  – коэффициенты активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ; ПРк и ПРд – произведения растворимости кальцита и доломита.

Если отношение активностей  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\xi = \alpha_{\text{Mg}}^{2+}/\alpha_{\text{Ca}}^{2+}$ ) больше отношения произведения растворимости доломита и кальцита ( $\xi > \text{ПРд/ПРк}$ ), наиболее вероятным процессом является образование доломита за счет замещения  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллической решетке известняков на  $\text{Mg}^{2+}$  рассола. В противном случае раствор недонасыщен по  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и возможно растворение твердой фазы – доломита (или снижение степени доломитизации карбонатной породы).

Термодинамический анализ способности различных геохимических типов рассолов региона к доломитизации известняков дал следующие результаты. Максимальную величину  $\xi$  (>100–400) имеют Cl-Mg-рассолы на стадии садки гипса и галита (для нормальной морской воды  $\xi = 5.6$ ). Она тем больше, чем выше концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе и коэффициент  $r_{\text{Mg}}/r_{\text{Ca}}$ . Величина отношения ПРд/ПРк для рассолов этого типа составляет 13.4–13.7 и  $\xi$  более чем на порядок выше отношения ПРд/ПРк. Следовательно, Cl-Mg-рассолы обладают высокой способностью к образованию метасоматических доломитов.

Седиментогенно-эпигенетические подсолевые Cl-Na-Ca-рассолы имеют очень низкую величину коэффициента метаморфизации  $r_{\text{Mg}}/r_{\text{Ca}}$  (0.05–0.2). Величина отношения активностей щелочноземельных компонентов  $\xi$  для них составляет 0.16–0.33, что на 1–2 порядка меньше величины ПРд/ПРк. Это указывает на теоретическую возможность протекания процесса раздоломичивания (снижения содержания  $\text{Mg}^{2+}$  в доломитизированных известняках и доломитах). Однако, судя по всему, этот процесс в гидрогеодинамически пассивной среде не получил сколько-нибудь существенного развития и система “карбонатные породы – Cl-

Na-Ca-рассолы” в современную геологическую эпоху находится в состоянии близком к термодинамическому равновесию.

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

Геоисторически длительные метасоматические процессы вызвали кардинальные изменения подсолевых карбонатных толщ Волго-Уральского бассейна. Количественная литолого-гидрогеохимическая оценка процессов доломитизации выполнена для юго-восточной части бассейна площадью 100 тыс. км<sup>2</sup>. В ее пределах вторичные (диа- и эпигенетические) доломиты развиты по всему разрезу палеозоя и позднего протерозоя. Наиболее широко они представлены в нижнерифейском и верхнедевонско-турнейском комплексах, визейском и московском ярусах карбона, сакмарском ярусе нижней перми. В них установлены явные черты вторичных изменений: метасоматоз кальцита доломитом, сильная изменчивость степени доломитизации, ее селективный характер в зависимости от структурных и генетических особенностей известняков.

Мощность доломитизированных пород ( $h_{\text{дп}}$ ) в отдельных стратиграфических подразделениях палеозоя колеблется от нескольких до 140 м, а в рифее достигает нескольких сотен метров. В палеозое суммарная мощность их  $\Sigma h_{\text{дп}}$  изменяется от 160 до 400 м, т.е. на них приходится 5–27% от общей мощности палеозойской толщи. Содержание  $\text{Mg}^{2+}$  в породах, по данным А.Б. Ронина [1956], составляет 1–10% (в среднем 5%). В чистом (хемогенном) доломите оно равно 13.2%.

Масса блока доломитизированных пород  $m_{\text{дп}}$  мощностью  $\Sigma h_{\text{дп}} = 300$  м, площадью  $s = 100$  тыс. км<sup>2</sup> при плотности пород  $\rho = 2.8 \text{ т/м}^3$  равна  $300 \text{ м} \times 10^{11} \text{ м}^2 \times 2.8 \text{ т/м}^3 = 8.4 \times 10^{13} \text{ т}$ , а количество  $\text{Mg}^{2+}$  в них  $m_{\text{Mg}} = 8.4 \times 10^{13} \text{ т} \times 0.05 = 4.2 \times 10^{12} \text{ т}$ .

Поскольку метасоматоз кальцита доломитом происходит в эквивалентных количествах, а атомная масса  $\text{Ca}^{2+}$  выше, чем  $\text{Mg}^{2+}$ , количество перешедшего в жидкую фазу  $\text{Ca}^{2+}$  будет несколько больше указанной величины. Сопоставим ее с фактической массой  $\text{Ca}^{2+}$  в Cl-Na-Ca-рассолах палеозоя и протерозоя.

Средняя мощность зоны Cl-Na-Ca-рассолов в палеозойской толще  $h_{\text{PZ}} = 2000$  м, концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в них в среднем  $C_{\text{CaPZ}} = 25 \text{ г/дм}^3$ , а в протерозойской –  $h_{\text{PR}} = 4000$  м,  $C_{\text{CaPR}} = 40 \text{ г/дм}^3$ .

Объем Cl-Na-Ca-рассолов в палеозойских породах с пористостью  $n = 0.05$  при  $h_{\text{PZ}} = 2000$  м и  $s = 100000 \text{ км}^2$  оценивается величиной  $V_{\text{PZ}} = 2 \text{ км} \times 100000 \text{ км}^2 \times 0.05 = 10^4 \text{ км}^3$ , а масса кальция в них  $m_{\text{CaPZ}} = 10^{13} \text{ м}^3 \times 25 \text{ кг/м}^3 = 2.5 \times 10^{11} \text{ т}$ . Для протерозойских отложений:  $V_{\text{PR}} = 4 \text{ км} \times 100000 \text{ км}^2 \times 0.05 = 2 \times 10^4 \text{ км}^3$ ,  $m_{\text{CaPR}} = 2 \times 10^{13} \text{ м}^3 \times 40 \text{ кг/м}^3 =$

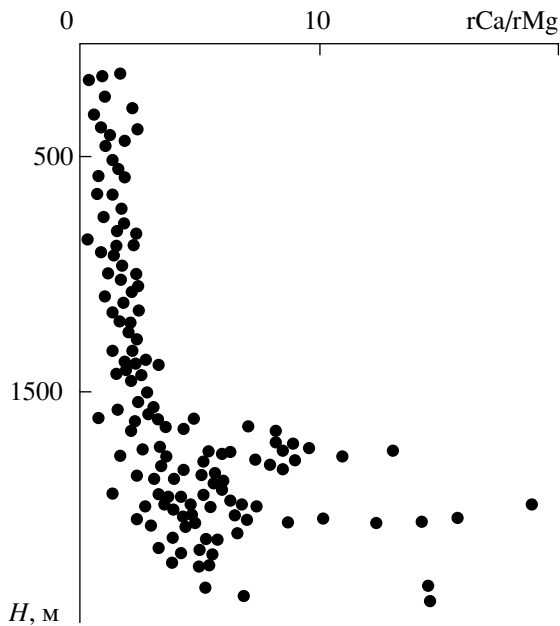


Рис. 6. Изменение величины отношения  $rCa/rMg$  рассолов с глубиной.

$= 8 \times 10^{11}$  т. Общее количество  $Ca^{2+}$  в рассолах осадочной толщи составляет  $\Sigma m_{Ca} \sim 10^{12}$  т.

Таким образом, количества  $Ca^{2+}$ , высвобождающегося из известняков в результате процессов доломитизации, вполне достаточно для образования  $Cl-Na-Ca$ -рассолов соответствующего геохимического облика в осадочном чехле.

Примечательно, что наиболее метаморфизованные  $Cl-Na-Ca$ -рассолы Волго-Уральского бассейна в настоящее время имеют очень высокую величину коэффициента  $rCa/rMg$  (4–20), свидетельствующую о давно завершившемся процессе замещения кальция известняков магнием рассолов (рис. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что ионообменные взаимодействия в гетерогенной системе “вода–порода” носят отчетливо выраженный зональный характер и оказывают большое влияние на литолого-гидрогеохимическое состояние седиментационного бассейна. Обменно-адсорбционные процессы в терригенных верхнепермских осадках с морским обликом поглощенного комплекса сыграли решающую роль в образовании  $HCO_3-Na$  и  $SO_4-Na$ -вод, залегающих в пределах зоны гипергенеза (на глубине до 300–500 м).

Формирование  $Cl-Na-Ca$ -рассолов, доминирующих в зонах ката- и метагенеза (глубина более 1000–1500 м), произошло под влиянием плотност-

ной (концентрационной) конвекции маточной  $Cl-Na-Mg$ -рапы преимущественно из нижнепермских эвапоритовых палеоводоемов в подстилающие толщи палеозоя и позднего протерозоя. Конвективное погружение высоко минерализованных солеродных рассолов в терригенно-карбонатную среду сопровождалось обменно-абсорбционными процессами, среди которых главная роль в метаморфизации рассолов принадлежит процессам метасоматической доломитизации известняков. Эти процессы начались, судя по всему, в девоне, когда появились первые эвапоритовые бассейны. Однако наиболее интенсивно они протекали на стадии существования пермского солеродного бассейна (в течение десятков–первых сотен тысяч лет), после чего продолжались геологически длительное время в эпигенетическую стадию преобразования соленосных, карбонатных и терригенных пород.

Работа выполнена при поддержке Интернациональной Ассоциации INTAS (проект № 97-0068).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аборенко Н.В. Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 1. С. 143–146.
- Власова Н.К., Валяшко М.Г. Экспериментальное исследование по генезису хлоркальциевых вод // Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М.: ВСЕГИН-ГЕО, 1969. С. 121–125.
- Гедройц К.К. Избранные научные труды. М.: Наука, 1975. 637 с.
- Лебедев В.И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлоркальциевых вод // Проблемы геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1965. С. 237–248.
- Панченко А.С. Направленное изменение катионного состава рассолов соленосных отложений во времени // Изв. вузов. Геология и разведка. 1966. № 2. С. 103–105.
- Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 4. С. 413–420.
- Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., Тугуши И.Н. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере. Уфа: БНЦ УрО РАН, 1992. 156 с.
- Порошин В.Д. К вопросу формирования высокоминерализованных хлор-кальциевых рассолов // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 9. С. 55–61.
- Посохов Е.В. Сульфатные воды в природе. Л.: Гидрометеиздат, 1972. 166 с.

*Посохов Е.В.* Формирование хлоридных вод гидросферы. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 247 с.

*Ронов А.Б.* Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ Русской Платформы (по данным литолого-геохимических карт) // Типы доломитовых пород и их генезис. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 256–343.

*Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С.* Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 1971. 596 с.

*Шварцев С.Л.* Геохимия и формирование подземных вод инфильтрационного цикла // Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. Новосибирск: Наука, 1982. С. 148–154.