

РАЗВИТИЕ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Павлов С.Х.¹, Чудненко К.В.²

¹Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: spavlov@crust.irk.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: chud@igc.irk.ru

АННОТАЦИЯ: В работе предпринята попытка выявить не только генезис и ведущие факторы формирования гидрокарбонатных щелочноземельных и содовых подземных вод, но и проследить развитие процесса во времени и пространстве в различных природных обстановках в породах карбонатного и алюмосиликатного состава.

1. ВВЕДЕНИЕ

Важность карбонатной системы в формировании состава подземных вод признается всеми исследователями. Особое внимание к угольной кислоте и ее формам обращено с давних пор. Связано это с вопросами практического значения, как маломинерализованных гидрокарбонатных щелочноземельных вод, так и минеральных углекислых вод различного состава (О.А. Алекин, А.М. Никаноров, Е.В. Посохов, А.М. Овчинников и мн. др.). Для определения различных форм угольной кислоты в растворах и их связи с рН выполнены расчеты, составлены таблицы и построены специальные графики (Ф.Ф. Лаптев, И.Ю. Соколов), актуальность которых признается и в настоящее время [2]. На основе широкомасштабных региональных исследований подземных вод зоны гипергенеза, включая различные регионы мира, с использованием гидрогеохимических расчетов сделан вывод, что насыщение подземных вод карбонатами носит зональный характер, который обусловлен не литологическими, а климатическими факторами [6]. Насыщение подземных вод карбонатами, вне зависимости от того карбонатные это или алюмосиликатные породы, происходит при достижении минерализации воды 0.6 г/л и величине рН 7.4.

Вместе с тем, карбонатная система достаточно представительна и в глубокой части гидрогеологического разреза и представляет лишь часть результатов физико-химического взаимодействия углерода с водой. Несмотря на довольно значительные успехи изучения результатов взаимодействия углерода с водой как в зоне гипергенеза, так и в глубокой части гидрогеологического разреза, целый ряд вопросов, имеющих непосредственное отношение к пониманию физико-химических механизмов взаимодействия «вода–порода», остаются нерешенными. К таким вопросам, например, относятся: 1 – влияние исходного содержания угле-

кислоты в воде, взаимодействующей с породой на поведение системы «вода–порода»; 2 – источники и количество поступления углекислоты в раствор. В данной работе предпринята попытка дать ответы на эти и некоторые другие вопросы с помощью физико-химического моделирования процессов взаимодействия воды с породой.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование проводилось методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» (И.К. Карпов, К.В. Чудненко) в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных.

Исследовались физико-химические процессы взаимодействия химически чистой и дождевой воды в различной степени насыщенной CO₂ с почвами (подзолами и черноземами), минералами (кальцит, доломит) и породами (доломит, песчаник). Моделирование выполнено в закрытой к атмосфере системе при температуре 5°C и давлении 1 бар. В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество взаимодействующих с водой почв, минералов и пород последовательно увеличивалось с шагом изменения показателя степени взаимодействия равным 0.1 от 10⁻⁵ до 10⁰.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При взаимодействии химически чистой воды с минералами кальцита и доломита формируются высоко щелочные растворы с рН немногим больше 10.4 и минерализацией у доломита 11 и у кальцита 13 мг/кг H₂O. Данные значения

достигаются на первых шагах и сохраняются таковыми во всем исследованном интервале взаимодействий. Минерализация растворов дождевой воды, содержащей 3 мг/кг H_2O CO_2 , с этими минералами увеличилась на 3 мг/кг H_2O , а рН понизился до 10.1.

Взаимодействие дождевой воды с достаточно представительным рядом различных почв показало их низкую способность к генерации CO_2 . При минерализации почвенных растворов более 100 мг/кг H_2O содержание CO_2 в некоторых черноземах не достигает 50 мг/кг H_2O . В растворах других почв явно преобладает воздействие их минеральной составляющей, и содержание CO_2 в них изменяется от десятых долей и первых единиц до первых десятков мг/кг H_2O .

На рисунке 1 показан характер изменения основных комплексных характеристик растворов доломита и песчаника в зависимости от степени взаимодействия с дождевой водой в различной степени насыщенной CO_2 . В растворах с низким содержанием CO_2 , как при взаимодействии с доломитом, так и с песчаником формируются высоко щелочные растворы (рис. 1 а, в). У доломита рН колеблется в интервале 8.7-10.5, а у песчаника в основном увеличивается от 7.4 до 11.3 с минимальными колебаниями. Результаты взаимодействия проявлены неоднозначно: если на первых этапах активность выше у доломита, то при превышении степени взаимодействия 10^{-3} существенно увеличивается активность у песчаника (рис. 1 б, г). С увеличением в дождевой воде количества CO_2 растворы сильно подкисляются, и рН на начальных этапах понижается до 5-6 (рис. 1 а, в). Повышенная кислотность растворов песчаника сохраняется продолжительнее, но затем начинают интенсивно увеличиваться их щелочные свойства, тогда как в растворах доломита, при достижении определенного значения рН, в значительном интервале взаимодействий кислотно-щелочные условия сохраняются на одном уровне и только потом начинают увеличиваться (рис. 1 а, в). В подкисленных растворах и доломита и песчаника рН увеличивается до значений близких к величинам рН в их растворах с минимальным содержанием CO_2 .

Подкисление дождевой воды резко активизирует процессы взаимодействия, как в растворах доломита, так и песчаника, но в доломитовых – этот процесс протекает на много активнее (рис. 1 б, г). Минерализация растворов песчаника при достижении определенной величины начинает

сразу уменьшаться, в доломитовых же растворах выделяются большие интервалы значений, мало отличающихся друг от друга (рис. 1 б, г). После того как уменьшение минерализации растворов и доломита и песчаника достигает определенной величины, она вновь начинает увеличиваться на разных количественных уровнях, но с одинаковой интенсивностью. В растворах доломита это происходит до конца исследуемого интервала взаимодействий, а у растворов песчаника отмечается еще одно замедление накопления растворенных веществ.

На рисунке 1 хорошо видно, что все колебания комплексных гидрохимических характеристик растворов каждой породы в определенных интервалах взаимодействий сходны между собой. Это сходство четко выражено и обусловлено как с другими компонентами раствора, так и с аутигенными минералами, формирующимися в результате взаимодействий. Поведение ионов кальция, магния и гидрокарбонатных полностью повторяет ход развития кривых минерализации до их максимального понижения, за которым начинается снова увеличение количества растворенных веществ. Прекращение увеличения минерализации растворов связано с появлением в твердой фазе карбонатных минералов – доломита, кальцита и анкерита.

В системе «вода–доломит» они появляются в последовательности доломит, анкерит, кальцит и, изменяя содержание при подавляющем преобладании доломита и наименьшем значении анкерита, сохраняются до конца взаимодействий. В системе «вода–песчаник» они появляются в порядке с увеличением содержания от анкерита к доломиту и кальциту. Кальцит сохраняется до конца взаимодействий, в то время как анкерит и доломит исчезают в момент наименьшего значения минерализации.

Дальнейшее увеличение минерализации и повышение щелочности растворов сопровождается переформированием их состава. Вначале происходит замена щелочноземельных металлов на щелочные и состав воды, как в песчаниках, так и в доломитах становится содовым. Затем появляются карбонатные ионы, содержание которых активно увеличивается и они переходят в разряд не только ведущих, но и главных. При этом в песчаниках вслед за карбонатными появляются гидросиликатные ионы, содержание которых увеличивается и встречный процесс уменьшения количества гидрокарбонатных ионов выравнивает их значения.

Приостановление увеличения минерализации насыщенных CO_2 растворов и появление вторичных карбонатных минералов связано с уменьшением во всех растворах до определенного уровня CO_2 . Достижение минимальных значений минерализации и начало ее увеличе-

ния происходит в момент исчезновения значимых концентраций CO_2 . Если в доломитах перестройка состава растворов на натриевый происходит именно на этой границе, то в песчаниках он начинается заметно раньше.

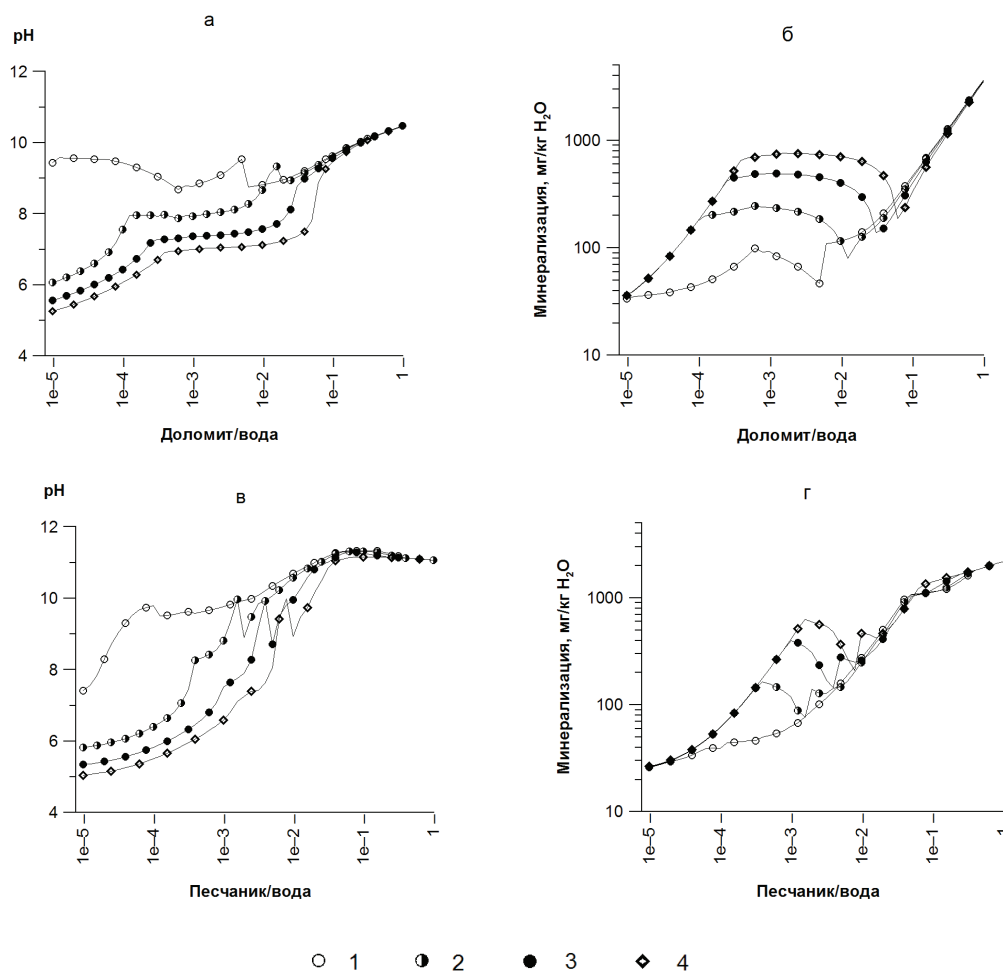


Рис. 1. Изменение pH и минерализации в зависимости от степени взаимодействия в системе «дождевая вода–доломит» и «дождевая вода–песчаник». Содержание CO_2 , мг/л: 1 – 3; 2 – 50; 3 – 150; 4 – 300.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Все растворы доломита и песчаника имеют сходный состав, но каждая ступень повышения CO_2 приводит к увеличению количества растворенных веществ. Кальциевые растворы с минерализацией 600 мг/кг H_2O и выше могут быть получены только при начальном содержании CO_2 в доломитах выше 200, а в песчаниках 250 мг/кг H_2O . Кальций удерживается в растворе благодаря присутствию соответствующего количества CO_2 . Уменьшение содержания CO_2 понижает энергетический потенциал системы и кальций, как элемент из всех катионов, имеющий наиболее высокий химический потенциал, переходит в твердую фазу. Этот процесс происходит на

каждом уровне минерализации в зависимости от исходного количества CO_2 .

Как было показано выше, взаимодействие воды с почвами не приводит к получению необходимых объемов CO_2 . Однако содержание CO_2 в почвенном воздухе, благодаря деятельности микроорганизмов, может достигать 20 % и выше. Именно этот процесс способствует высоким концентрациям CO_2 в подземных водах. В Ангаро-Ленском артезианском бассейне на глубинах до 100 м выделяется группа вод с высоким (100–200 мг/кг H_2O) содержанием CO_2 распространенных в породах различного состава.

Что касается высокощелочных содовых вод низкой минерализации, которые форми-

руются на геохимическом барьере в песчаниках, представленным карбонатными минералами, то такие воды известны в природе. В Чулымском артезианском бассейне на глубине от 600 до 1300 м распространены низкоминерализованные (соленость 0.25–0.6 г/л) сильнощелочные (рН 9.1–10.3) содовые воды [7]. Характерно то, что состав модельных растворов близок к составу природных вод по большинству изученных компонентов. При этом нужно учитывать еще и то обстоятельство, что состав модельных растворов и результаты химических анализов соответствуют разным условиям «in situ» и «in vitro».

Весьма интересно появление содовых вод в карбонатных породах. Тем не менее, такие воды выявлены в кремнистых известняках Центрального Казахстана [5] и в Усть-Ангарских известняках в бассейне р. Татарки [1]. При геохимической интерпретации такого состава подземных вод исследователи сталкиваются с непреодолимыми трудностями. Появление чуждого для карбонатных пород вод содового типа объяснялось их поступлением из соседних структур, построенных алюмосиликатными породами. Как видно из выше изложенного такие воды являются результатом определенного этапа взаимодействий воды с породой соответствующего состава.

Таким образом, при отсутствии углерода в системе «вода–порода» карбонатная система может не получить развития [3]. При наличии углерода, в зависимости от его активности и управляющих факторов (давление температура, состав), она может развиваться, как бы-

ло рассмотрено выше, либо с формированием метановых или углекислых вод [4].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зоне гипергенеза основным источником CO₂, определяющим энергетическую активность системы «вода–порода», являются почвенные и подпочвенные газы, образующиеся в результате микробиологической деятельности. Благодаря им формируются широко распространенные гидрокарбонатные щелочно-земельные воды. В противном случае формируются содовые воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев М.Е. Гидрогеология Заангарской части Енисейского кряжа. – Казань: Изд. Казанского Университета, 1964. – 182 с.
2. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
3. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» // Геохимия. 2013. №12. – С. 1090-1104.
4. Павлов С.Х., Чудненко К.В., Голубев В.А., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. Геологические факторы и физико-химические процессы формирования подземных вод Тункинской впадины // Геодинамика и тектонофизика. 2018. Т. 9. № 1. – С. 221-248. doi:10.5800/GT-2018-9-1-0346.
5. Посохов Е.В. Очерки по гидрохимии подземных вод Центрального Казахстана. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 160 с.
6. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2 е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
7. Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е. Уникальные щелочные воды в Чулымском бассейне (Западная Сибирь) / Доклады Академии Наук. 2014. – Т. 459 № 3. – С. 357-362.

THE CARBONATE SYSTEM EVOLUTION AND ITS ROLE IN THE FORMATION OF GROUNDWATER COMPOSITION

Pavlov S.Kh.¹, Chudnenko K.V.²

¹Institute of Earth Crust, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

²Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

ABSTRACT: The genesis and leading factors of the formation of hydrocarbonate alkaline earth and soda groundwater are studied, and the evolution of the process in time and space in various natural settings in rocks of carbonate and aluminosilicate composition are tracked.