

Глава 5

Основы региональной гидрогеохимии

5.1 Гидрогеохимическая зональность (поясность)

5.1.1 Общие представления

Одним из наиболее важных вопросов региональной гидрогеохимии является гидрогеохимическая зональность, которая проявляется в закономерном изменении состава и минерализации подземных вод по площади и глубине. Зная эти закономерности, можно ответить на вопрос – где и какие воды можно найти, обосновать поиски подземных вод различного состава, прогнозировать изменение минерализации подземных вод в геологических структурах.

Известно три проявления гидрогеохимической зональности: горизонтальная (или широтная, географическая), вертикальная (или геологическая, глубинная) и высотная (горная).

Учение о горизонтальной зональности или зональности грунтовых вод было разработано российскими гидрогеологами И.В. Гармоновым, И.К. Зайцевым, В.С. Ильиным, Г.Н. Каменским, О.К. Ланге и другими. Основанием для этого послужили работы В.В. Докучаева в конце XIX века, по изучению зональности почв и ландшафтно-географической зональности. В.В. Докучаев считал, что грунтовые воды, которые являются элементом рельефа, неизбежно должны быть определенным образом связаны с широтной климатической зональностью, а также с рельефом, почвенным покровом, растительностью и т.д. Эти исследования показали, что в европейской части нашей страны каждая ландшафтно-климатическая зона характеризуется определенным диапазоном изменения минерализации и состава грунтовых вод.

Впервые факт изменения химического состава подземных вод с глубиной отметил один из основоположников отечественной гидрогеологии С.Н. Никитин. В 1909 г. он обратил внимание на рост минерализации воды с глубиной и с увеличением расстояния от области питания в Московском артезианском бассейне. В последующие годы вопросы вертикальной гидрохимической зональности изучали В.И. Вернадский, В.А. Сулин, Н.К. Игнатович, Н.И. Толстихин, А.М. Овчинников и многие другие. Установлено, что пресные воды с глубиной сменяются солеными, а соленые – рассолами, при этом соответственно изменяется химический и газовый состав вод. Эти изменения определяются вещественным составом вмещающих пород, историей развития геологических структур и динамикой подземных вод.

Изучение химического состава подземных вод горных областей показало, что от водоразделов к подножиям гор минерализация подземных вод растет, и изменяются соотношения ионов. Это позволило выделить еще одну разновидность гидрогеохимической зональности – высотную.

Перед тем как рассмотреть их особенности, следует дать определение понятию гидрогеохимическая зона и гидрогеохимический разрез.

Гидрохимической зоной называется часть гидрогеологического разреза относительно однородная по химическому составу вод, т.е. содержащие воды определенной минерализации и состава, гидрохимические показатели которых изменяется в сравнительно узких, условно устанавливаемых границах.

Гидрогеохимический разрез образуют различные сочетания гидрогеохимических зон по вертикали. Гидрохимический разрез может быть одно-, двух-, трехфазным и более. Если обозначить зону пресных вод буквой А, соленых – Б, а рассолов – В, то последовательность АБВ называется *нормальным* гидрохимическим разрезом, но бывают и другие варианты.

5.1.2 Горизонтальная гидрохимическая зональность

Горизонтальная или климатическая зональность химического состава проявляется у вод первого от поверхности водоносного горизонта, т.е. грунтовых вод. Эти воды не имеют верхнего водоупора и не изолированы от влияния поверхностных факторов, поэтому их состав сильно зависит от физико-географических факторов и, прежде всего, от климата и рельефа. Под горизонтальной зональностью понимаются закономерности пространственного (площадного) изменения условий формирования и типа грунтовых вод, определяемые воздействием природных факторов, связанных с проявлением широтной климатической зональности.

В 1922 году В.С. Ильиным была составлена первая схема широтной зональности грунтовых вод европейской части России, Украины и Белоруссии, которая послужила основой для построения всех последующих схем, составленных О.К. Ланге, Г.Н. Каменским, Е.В. Пиннекером и др.

В соответствии со схемой В.С. Ильина, в пределах европейской части России с севера на юг происходит постепенное увеличение глубины залегания грунтовых вод, уменьшаются среднегодовые величины инфильтрационного питания. В общем случае, с увеличением температуры (т.е. величины испарения) и уменьшением количества атмосферных осадков, увеличивается минерализация подземных вод и в соответствие с этим меняется и их химический состав: гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными и хлоридными. Одновременно увеличивается их глубина залегания. Таким образом, горизонтальная

зональность прослеживается от северных к южным областям, в пределах равнинных территорий.

В.С. Ильиным были выделены субширотные зоны: грунтовых вод тундры; «высоких» грунтовых вод севера; грунтовых вод неглубоких оврагов; глубоких оврагов; овражно-балочной сети; балок причерноморского типа; балок прикаспийского типа. Кроме семи закономерно располагающихся зон, В.С. Ильин выделял *азональные типы грунтовых вод*, к которым были отнесены: трещинные воды кристаллических массивов и горно-складчатых областей, насыщенные метаморфогенной углекислотой, гидрокарбонатно-кальциевые карстовые воды, воды болот, формирующиеся в восстановительных условиях, и воды солончаков, представляющие крайнее выражение испарительного концентрирования.

Одним из важнейших зональных показателей является глубина залегания грунтовых вод, определяемая интенсивностью увлажнения (величины питания грунтовых вод), степенью и глубиной эрозионной расчлененности разреза, а также строением верхней части гидрогеологического разреза.

В настоящее время, на основании работ О.К. Ланге, Г.Н Каменского и Е.В. Пиннекера принято выделять три провинции зональных грунтовых вод.

- 1) Провинция вечной мерзлоты с отрицательными среднегодовыми температурами. В этой зоне воды большую часть времени заморожены и в жидкой фазе существуют только летом.
- 2) Провинция гумидного климата с высокой влажностью воздуха, положительными среднегодовыми температурами и небольшой амплитудой суточных и сезонных колебаний температур. Эта зона характеризуется избыточным увлажнением и интенсивным вымыванием солей из пород.
- 3) Провинция с аридным климатом с высокой сухостью воздуха и большими амплитудами суточных и сезонных колебаний температур. В этой зоне испарение преобладает над осадками.

Типы аazonальных грунтовых вод в целом соответствуют схеме В.С. Ильина.

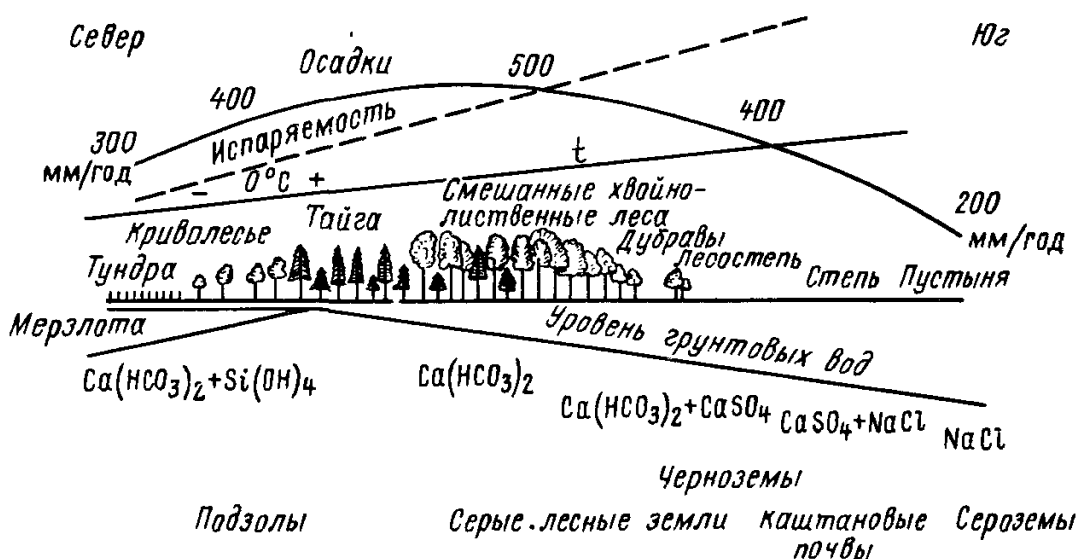


Рис. 5.1. Схематический меридиональный профиль ландшафтно-климатических близповерхностных гидрохимических зон Северного полушария (по О.К. Ланге)

5.1.2.1 Грунтовые воды Севера

Глубина залегания грунтовых вод северных территорий не превышает 3-5 м, в тундре – не больше 1 м. Небольшая глубина залегания подземных вод обусловлена близким расположением многолетнемерзлых пород, которые являются практически абсолютным водоупором. С этим связано значительное заболачивание территорий, тесная связь поверхностных (в том числе болотных) и грунтовых вод. Обилие осадков, малые величины испарения не способствуют сохранению в породах легкорастворимых солей и накоплению их в водах. Жизнедеятельность микроорганизмов подавлена вследствие низких среднегодовых температур, связанное с этим отсутствие биогенного CO_2 тормозит растворение кристаллических и карбонатных пород. В связи с подавленностью микробиологических процессов не происходит полного разложения остатков наземной растительности, что ведет к обогащению грунтовых вод гумусовыми веществами.

Все это приводит к формированию пресных и ультрапресных вод с минерализацией 0,02-0,3 г/дм³, $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава, часто содержащих повышенные количества ГК и ФК (до 35 мг/дм³) Характерно повышенное до $n \cdot 10$ мг/дм³ H_4SiO_4 , что связывают с морозным выветриванием SiO_2 .

В районах развития значительной мощности слоя сезонного промерзания-протаивания, термокарстовых воронок, наоборот наблюдается формирование соленых вод и слабых рассолов, связанное с процессами криогенного концентрирования (вымораживания). При этом могут сформироваться воды повышенной минерализации (см. 2.2.2.)

5.1.2.2 Грунтовые воды гумидных областей.

Глубина залегания подземных вод этой зоны различна – от 1-5 до 15 м. Формирование грунтовых вод на глубинах больших, чем в северных районах приводит к увеличению минерализации, т.к. фильтрующейся водой перерабатываются большие массы горной породы. Однако большие величины питания, хорошее дренирование и относительно незначительное испарение, вследствие невысоких средних температур воздуха, приводят к освобождению пород от легкорастворимых солей, благодаря чему в химическом составе растворенных солей преобладают труднорастворимые карбонаты и силикаты. Эти особенности приводят к формированию в подавляющем большинстве пресных вод с минерализацией около 0,5 (до 1,0) г/дм³.

По первым преобладающим анионам они в зависимости от минерализации кремнекисло-гидрокарбонатные или карбонатно-кремнекислые. Состав преобладающих катионов сильно зависит от состава вмещающих пород. В корках выветривания кристаллических пород формируются натриевые или магниевые воды. К песчано-глинистым и карбонатным породам приурочены воды, в которых главную роль играет кальций.

На гумидных территориях хорошо развита деятельность микроорганизмов, что связано с высокой влажностью и средними положительными температурами воздуха. В почвенном слое образуются значительные количества CO_2 , и фульво- и гуминовые кислоты. Если питание грунтовых вод осуществляется в основном за счет болот, то содержание гуминовых соединений может быть столь велико, что их диссоциация может понизить pH до 5,0-5,5. Это создаёт условия для выщелачивания карбонатных минералов, а также накопления в водах металлов (Fe , Cu , Zn), мигрирующих в кислой среде и в составе органо-минеральных комплексных соединений.

Необходимо отметить, что в ряде случаев формируются аномальные на общем фоне воды. Так, в районах морских побережий грунтовые воды с очень низкой минерализацией (часто <0,1 г/дм³) являются хлоридными по преобладающим анионам, что связано с приносом хлоридов с атмосферными осадками. В отдельных случаях, также при очень низкой минерализации грунтовые воды оказываются сульфатными, поскольку формируются в зонах окисления сульфидных руд (например, на Кольском полуострове), где накопление сульфатных ионов связано с образованием вторичного гипса.

5.1.2.3 Грунтовые воды аридных областей

Из-за недостаточности питания грунтовые воды аридных областей формируются на значительно большей глубине, более 15 м, иногда глубина залегания увеличивается до 50 м. По всем показателям: глубине залегания, обильности, величине минерализации и

химическому составу – грунтовые воды характеризуются большой пестротой. Существенное влияние на них в целом оказывают особенности водного баланса: при скудном питании велико испарение, вследствие чего при формировании грунтовых вод огромное значение приобретают процессы концентрирования. Малые величины питания приводят к сохранению в верхних частях разреза легкорастворимых солей.

Эти особенности приводят к формированию вод с минерализацией более 1-3 г/дм³, часто до 35 г/дм³, которые по химическому составу являются преимущественно сульфатно-хлоридно-натриевыми.

$$M_{29} \frac{Cl\ 56\ SO_4\ 2\ HCO_3\ 2}{Na\ 88\ Ca\ 7\ Mg\ 5}$$

В распределении вод различной минерализации и состава по площади большое значение принадлежит литологии водовмещающих пород и особенностям рельефа. Так, в зависимости от гранулометрического состава, испарение с поверхности породы может быть большим (для супесей, имеющих высоту капиллярной каймы до нескольких метров) и очень незначительным (для хорошо сортированных песков, у которых капиллярная кайма составляет не больше 10 см). В пределах же супесчаных и суглинистых равнин (типичный пример – Прикаспийская равнина) обычно формируются соленые и рассольные грунтовые воды.

Но даже в последнем случае далеко не все воды равнинных аридных территорий приобретают повышенную минерализацию. Под руслами балок и речных долин, а также в пределах относительных повышений рельефа, являющихся областями питания, располагаются наиболее пресные воды, с минерализацией до 1,0 г/дм³ (рис. 5.2)

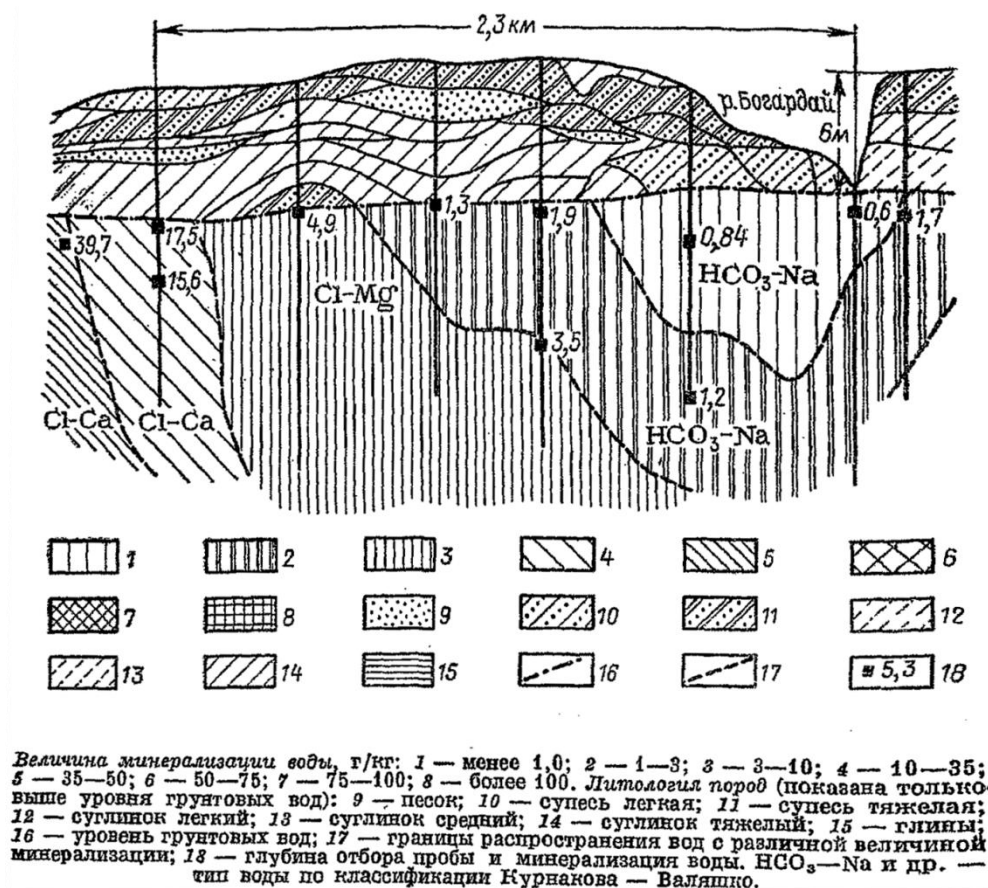


Рис. 5.2. Гидрохимическая зональность грунтовых вод под руслами речных долин (Северный Прикаспий) [Самарина, 1977]

Впадины рельефа, занимающие самое низкое гипсометрическое положение, являются местными базисами эрозии для грунтовых вод и естественными испарительными чашами. Здесь в приповерхностных условиях располагаются наиболее минерализованные, нередко рассольные воды с минерализацией >100 г/дм³ (рис. 5.3).

Таким образом, минерализация грунтовых вод аридных территорий сильно зависит от строения геологического разреза, т.е. от проницаемости водовмещающих пород, а также от глубины их залегания.

При залегании в верхах разреза проницаемых пород (пески, трещинные и закарстованные породы) грунтовые воды формируются на глубине 10-15 м и более. Такая глубина залегания исключает заметное влияние испарения, поэтому воды имеют минерализацию 1-4 г/дм³, редко более. Увеличение величины минерализации в этом случае связано с тем, что подземные воды в аридных районах питаются водами также повышенной минерализации. И атмосферные осадки, и речные воды могут иметь минерализацию более 1 г/дм³, что также связано с особенностями климата: концентрирование легкорастворимых солей в верхах разреза при испарении поверхностных и подземных вод. При этом широкое распространение грунтовых вод с минерализацией <1 г/дм³ характерно для полуаридных

районов, для межгорных впадин и предгорных равнин, относительно приподнятых участков. На обширных равнинных территориях аридной зоны (пустыни, полупустыни) грунтовые воды с минерализацией <1 г/дм³ обычно распространены только в виде горизонтов верховодки, на локальных участках интенсивного питания, в виде линз вблизи русел рек и каналов.

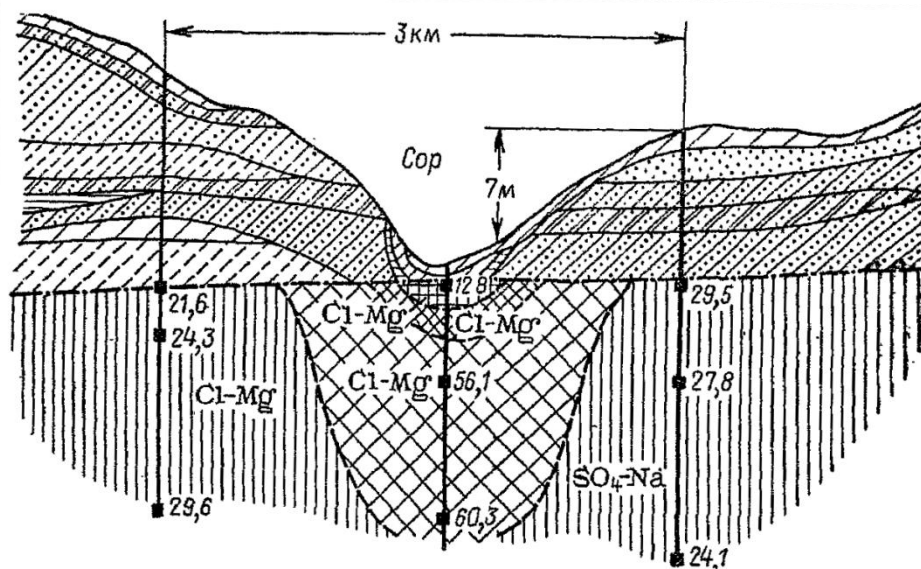


Рис. 5.3. Гидрохимическая зональность грунтовых вод под сорами (Северный Прикаспий) [Самарина, 1977]

При неглубоком (до 1,0-5,0 м) залегании уровня грунтовых вод (близкое расположение водоупора, глинистый разрез) разгрузка вод осуществляется в основном испарением и транспирацией растительностью. Интенсивное испарение приводит к засолению верхней части разреза, с чем связано образование и накопление на поверхности земли, в почвенном слое и в породах зоны аэрации различных минеральных соединений, в том числе легкорастворимых: $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $MgCl_2$. Типичным примером площадей с интенсивной засоленностью являются *солончаки*, широко распространенные на пониженных участках аридной зоны. Особенно интенсивно накопление солей происходит на участках, где в грунтовый водоносный горизонт и через него на поверхность земли разгружаются воды более глубоких горизонтов с повышенной минерализацией. Под солончаковыми понижениями концентрация растворов достигает до рассольной (50-100 г/дм³). В котловинах соленых озер на поверхности современных и верхнечетвертичных морских террас (Западная Туркмения) минерализация грунтовых вод в ряде случаев достигает 150-200 г/дм³ и более. Химический состав грунтовых вод может быть различным: $HCO_3-Na(Mg)$; $SO_4(Cl)-Na(Mg)$; $Cl-Na$.

В водах этой зоны сравнительно мало гуминовых кислот из-за слабо развитого почвенного слоя, что, в свою очередь, связано с подавленностью биохимических процессов в засушливых условиях, поэтому образование органо-минеральных комплексов не характерно. Воды имеют щелочную реакцию (pH иногда достигает 9-9,5), вследствие гидролиза карбонатов и сульфатов натрия, поэтому накопление микроэлементов, мигрирующих в кислых средах (Fe , Cu , Zn и др.) для них не характерно. Тогда как Br , I , Sr , Ba , накапливающиеся при концентрировании растворов, присутствуют в повышенных количествах. Кроме того, могут накапливаться F и B , концентрирующиеся в HCO_3-Na водах.

5.1.3 Высотная (горная) зональность

В горных областях по мере снижения высоты уменьшается расчлененность рельефа и увлажненность территории, поэтому изменения химического состава грунтовых вод связаны именно с высотными отметками и характеризуются увеличением минерализации и соответствующим изменением ионного состава вод при переходе от высокогорных районов к низкогорным.

В условиях *высокогорного рельефа* (абс. отм. >4000 м) грунтовые воды приурочены к самым разнообразным по литологии породам (магматическим, метаморфическим, осадочным), но общим является промытость от легко растворимых солей. Поэтому главным процессом при формировании химического состава вод является разрушение карбонатов и силикатов. Интенсивность этого процесса сильно зависит от содержания CO_2 в грунтовых водах. Однако почти полное отсутствие микроорганизмов в воздушных и водной средах высокогорных районов приводит к дефициту углекислоты в почвенном воздухе. Это тормозит растворение пород, в результате грунтовые воды имеют очень низкую минерализацию, обычно <0,5 г/дм³, а по составу они $HCO_3-Ca(Na)$.

В условиях *среднегорного рельефа* (абс. отм. от 2000 до 4000 м) грунтовые воды приурочены к разнообразному по составу породам, также промытым от легко растворимых солей. Однако здесь грунтовые воды относительно обогащены биогенной углекислотой, т.к. климатические условия (более высокие среднегодовые температуры) не препятствуют развитию микроорганизмов. Карбонатное равновесие устанавливается при сравнительно высоких содержаниях гидрокарбонатов кальция и магния. Воды приобретают более высокую минерализацию (до 1 г/дм³). Увеличивается роль сульфат-иона, который часто присутствует в равных (или даже преобладающих) количествах с гидрокарбонатами. Видимо, основным источником сульфатов являются рассеянные в породах сульфиды, которые подвергаются биохимическому окислению, интенсивности которого способствует высокое содержание кислорода в грунтовых водах. Таким образом, состав вод является $HCO_3(SO_4)-Ca(Na)$.

Низкогорный рельеф (абс. отм. <2000 м) часто характеризуется полупустынным климатом. Здесь вмещающие породы хуже промыты от воднорастворимых солей, что объясняется недостаточностью питания. Формируются воды относительно повышенной минерализации до 1-3 г/дм³, по составу $SO_4-HCO_3-Ca(Na)$, или $SO_4-Ca(Na)$. На отдельных участках процессы испарительного концентрирования могут увеличить минерализацию грунтовых вод до 5 г/дм³.

5.1.4 Вертикальная (глубинная) зональность

Гидрохимическая вертикальная зональность подземных вод проявляется по разрезу земной коры и выражается в закономерном изменении гидродинамических и гидрохимических параметров.

Закономерное изменение химического состава подземных вод при их перемещении из зоны свободного водообмена в зону затрудненного водообмена и далее – в зону застоя, называется *метаморфизмом* подземных вод.

Общая закономерность изменения химического состава пластовых вод заключается в быстром росте минерализации воды с глубиной – от пресных к соленым, а затем – к рассолам. Одновременно гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными, сульфатные – хлоридными. Таким образом, в общих чертах эта схема соответствует изменению общей минерализации и состава преобладающих ионов при фильтрации изначально маломинерализованных вод в толщу горных пород, когда при концентрировании растворов (в данном случае, связанное с уменьшением количества растворителя) происходит изменение их состава.

Классические представления о природе формирования гидрогеохимической зональности гидрогеологического разреза артезианских бассейнов всегда исходили из предпосылки тесной связи гидрохимических и гидродинамических показателей, при определяющей роли последних, т.е. гидрохимическая зональность определяется преимущественно гидродинамическими параметрами: при замедлении скорости движения вод их минерализация возрастает. По определению М.Е. Альтовского, минерализация воды по вертикали обратно пропорциональна скорости движения воды в водоносных слоях.

Наиболее полно это сформулировал Н.К. Игнатович (1950 г.), который считал, что трем гидродинамическим зонам разреза бассейна (активного, затрудненного и весьма затрудненного водообмена) соответствуют три гидрохимические зоны: гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных подземных вод. Однако вслед за этим было показано, что даже в условиях одного бассейна гидрогеохимические показатели гидродинамических зон могут изменяться в широких пределах. При сравнении гидрогеохимических разрезов различных

артезианских бассейнов эти различия проявляются еще более резко как по величине минерализации, так и по соотношению основных компонентов состава (рис. 5.4)

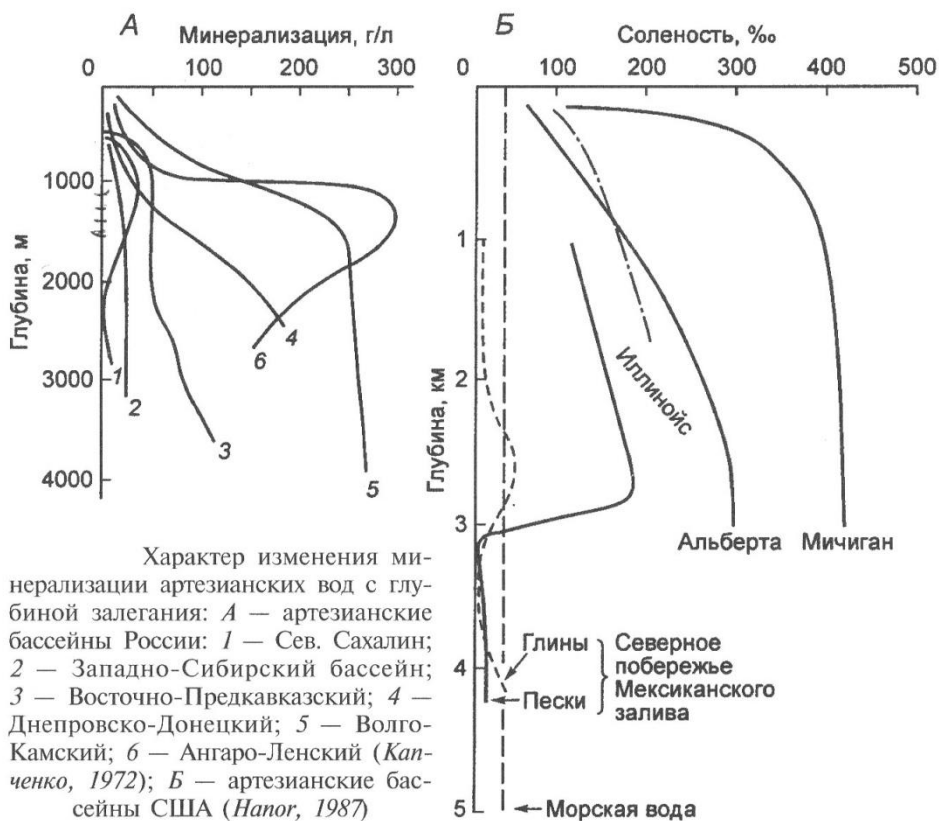


Рис. 5.4 Характер изменения минерализации артезианских вод с глубиной залегания [Всеволожский, 2007]

Однако все же существуют общие закономерности изменения минерализации и состава подземных вод по вертикали, которые сводятся к выделению в гидрогеологическом разрезе трех гидрохимических зон (И.К. Зайцев, 1986).

Зона А – пресные воды, с минерализацией $<1 \text{ г/дм}^3$, преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (Mg) состава. В гидродинамическом отношении эта зона соответствует зоне активного водообмена. Нижняя граница зоны активного водообмена примерно соответствует местному базису эрозии (уровню вреза современной гидрографической сети) и имеет мощность, в зависимости от геологической обстановки, например, от 50 м (Восточно-Европейская платформа) до 300-500 м (Восточно-Сибирская платформа). Распространены пресные воды, преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ -(Mg) состава, но могут встречаться $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды в зоне развития угленосных толщ (Восточная Сибирь). Встречаются гидрохимические аномалии, в

местах проникновения соленых вод через гидрогеологические «окна» (древние долины) и по тектоническим нарушениям.

Воды верхней зоны имеют в основном инфильтрационное происхождение, а химический состав формируется за счет взаимодействия с породами (растворение), поэтому характерна тесная связь с литологией вмещающих пород. Так, выщелачивание обогащенных полевыми шпатами кристаллических и песчаных пород обычно дает щелочные гидрокарбонатные воды, с преобладанием в составе катионов Na. Выщелачивание глинистых и карбонатных толщ приводит к образованию HCO_3-Ca вод, но обогащенных SO_4^{2-} , в связи с примесью гипса (в карбонатах) или окислением пирита (в глинах). В породах, богатых органикой, формируются HCO_3-Na воды. Растворенные газы в основном воздушного (атмосферного) происхождения: N_2 , CO_2 , O_2 , Ar , с примесью биогенного CO_2 , образовавшегося уже непосредственно в водоносных породах.

Зона имеет непосредственную связь с атмосферой и поверхностными водами, поэтому характерны элементы климатической зональности.

Обстановка окислительная, т.к. в растворенных газах присутствует O_2 . Значения pH около 7-8. Величины Eh положительны: +200+300 мВ, до +400, +500 мВ. Пониженные значения $Eh < +200$ мВ могут встречаться локально, в заболоченных местах.

Нижняя граница зоны проводится по кровле первого регионального водоупора, не вскрытого современной эрозией.

Зона Б – соленых вод с минерализацией от 1 до 35 г/дм³, $SO_4-HCO_3-Na(Ca)$ состава.

В гидродинамическом отношении примерно соответствует зоне затрудненного водообмена и погружена до периферийных морей. В зависимости от района, мощность зоны изменяется, например, от 1-2 км (Восточно-Европейская платформа) до 4 км (Восточно-Сибирская платформа).

Характеризуется развитием соленых вод сложного состава. При наличии в разрезе гипсоносных или пиритизированных пород преобладают SO_4-Ca воды, такие же воды с минерализацией 3-10 г/дм³ развиты в карбонатных породах с пропластками гипса. В галогенно-карбонатных породах формируются хлоридно-натриевые воды с минерализацией 10-35 г/дм³.

Воды средней зоны имеют инфильтрационное и седиментационное происхождение. По химическому составу инфильтрационные воды могут быть сульфатными, гидрокарбонатно-натриевыми или хлоридно-магниевыми, в зависимости от состава вмещающих пород. Отжимаемые седиментогенные воды по химическому составу приблизительно соответствуют составу морских вод бассейна седиментации.

Начинает сказываться наличие «возрожденных» вод глинистых пород, которые теоретически вообще не минерализованы, т.к. образуются в результате перехода связанных вод, лишенных растворенных солей, в свободное состояние. Так, в Прибалтийском и Среднерусском бассейнах под сульфатными водами залегают менее минерализованные, а иногда и пресные воды.

В этой зоне важную роль играют процессы восстановления сульфатов, поэтому количество сульфатных вод сокращается к низам зоны. Процессы катионного обмена преобладают над выщелачиванием, что объясняется медленной скоростью движения подземных вод.

Встречаются хлоридные, гидрокарбонатные и сульфатные воды (поэтому эту зону еще называют зоной «пестрых» вод), из катионов обычно преобладает *Na*. В составе растворенных газов присутствуют N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2S . Кислород обычно отсутствует. Наличие сероводорода отражает протекающие процессы сульфаторедукции. Метан и его гомологи появляются в результате термодеструкции ОВ.

Обстановка восстановительная. Величины *pH* около 7,5-8,5. Значения *Eh* низкие положительные +100, +200, иногда <0.

Абсолютные отметки нижней границы зоны изменяются, например, от -1000 м (Восточно-Европейская платформа) до -4000 м (Восточно-Сибирская платформа)

Зона В – рассолов с минерализацией более 35 г/дм³, *Cl-Na(Ca)* состава.

В гидродинамическом отношении соответствует зоне весьма затрудненного водообмена и расположена на глубине более 1-2 км от дневной поверхности. В этой зоне распространены рассолы хлоридно-натриевого состава, в наиболее глубоких частях бассейнов переходящие в *Cl-Na-Ca* и *Cl-Ca-Na* воды с минерализацией более 300 г/дм³.

Воды имеют седиментогенное и эндогенное происхождение. Затухают процессы сульфатредукции, т.к. микробиологические процессы подавлены, вследствие повышенной минерализации вод и часто высоких пластовых температур (>80°C). Состав вод исключительно хлоридный, из катионов преобладает *Na*, иногда *Ca*. Растворение пород не происходит, вследствие практически полной неподвижности вод. Возможны только процессы диффузии и катионного обмена. В составе газов преобладают N_2 , CH_4 и CO_2 , но также появляются глубинные H_2 и He . Содержание H_2S резко снижается, иногда до нуля.

Для этой зоны характерно однообразие вод и практически полная независимость их состава от литологии вмещающих пород, т.е. рассолы могут встречаться в таких «чуждых» для соленых вод породах, как грубообломочные мелководные отложения, кристаллические породы и проч.

Обстановка резко восстановительная: $Eh < 0$ (до -600, -800 мВ). Значения $pH < 6$, возможно 4-5, вследствие гидролиза хлорида кальция ($CaCl_2$).

Такой тип зональности носит название *нормальной* гидрохимической зональности, при которой минерализация воды закономерно повышается сверху вниз и соответственно изменяется её химический состав, в сторону накопления все более растворимых хлоридных солей.

Отмечаются некоторые особенности проявления зональности, связанные с конкретными геологическими условиями:

а) Воды максимальной минерализации отмечаются в тех осадочных бассейнах, в которых в разрезе осадочных пород присутствуют пласты солей. При этом важную роль играет положение соленосных отложений в разрезе: при их нахождении в верхних частях разреза почти весь разрез носит отпечаток их влияния (например, Волго-Уральский бассейн); если соленосные пласты залегают в низах разреза бассейна, то их влияние на гидрохимию минимально.

б) При прочих равных условиях, чем древнее породы внутренних областей бассейнов, тем выше минерализация формирующихся в них вод и сложнее их гидрохимический разрез.

Вертикальная гидрохимическая зональность наблюдается в бассейнах, сложенных породами любого возраста, состава и генезиса; находящихся во всех климатических поясах: в зонах умеренного, избыточного и недостаточного увлажнения, в области криолитозоны. Таким образом, *вертикальная гидрохимическая зональность имеет широкое региональное распространение и является одним из основных гидрогеологических законов.*

Имеются отклонения от этой зависимости, связанные с конкретными геологическими условиями, что приводит к накоплению более минерализованных вод в верхах разреза, по сравнению с нижележащими, но ниже этих «аномальных» слоев зональность восстанавливается.

Возможны две основных причины формирования «аномальных» разрезов: а) влияние испарительного концентрирования в верхних частях разреза; б) лучшая гидродинамика нижних слоев, по сравнению с вышележащими, связанная с величинами коэффициента фильтрации или градиента напора. Эти случаи иллюстрирует рис. 5.5.

На рис. 5.5 а показан случай образования аномального разреза на периферии межгорного артезианского бассейна. В силу особенностей геологического строения такого бассейна область питания пласта II располагается значительно выше, чем пласта I, поэтому воды пласта II более динамичны, чем пласта I, т.к. у них выше напорный градиент ($J = H/L$). Интенсивность динамики обуславливает значительно лучшую проницаемость пород пласта II, вследствие чего в нем формируются воды с меньшей минерализацией.

На рис. 5.5б приводится схема строения бассейна, в котором пласт II имеет лучшие фильтрационные свойства, по сравнению с пластом I ($K_{II} >> K_I$). При близкой величине напорного градиента породы пласта II окажутся более промытыми, чем пласта I ($V=KJ$) и воды его, так же как и в первом случае, будут иметь более низкую минерализацию.

На рис. 5.5в изображена схема строения части артезианского бассейна, расположенного в условиях аридной области. Здесь, вследствие испарительного концентрирования, минерализация грунтовых вод может достичь высоких значений, вплоть до рассолов.

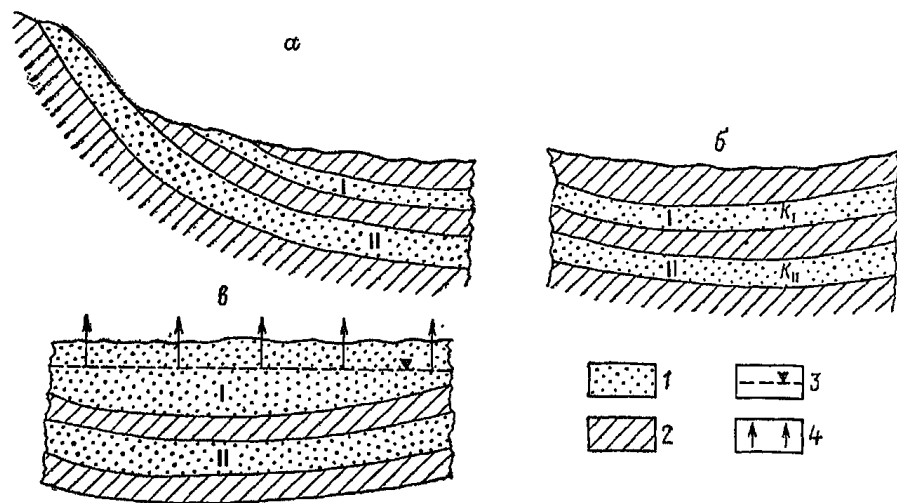


Рис. 5.5. Аномальные гидрохимические разрезы [Самарина, 1977]

а - различный гидродинамический градиент водоносных пластов; б - различные коэффициенты фильтрации водоносных пластов; в - аридная зона; 1 - водоносный пласт; 2- водоупор; 3 - уровень грунтовых вод; 4- испарение с зеркала грунтовых вод; K_{II} и K_I - коэффициенты фильтрации.

Существует много гипотез формирования нормальной гидрохимической зональности.

А. Зюсс, В.А Кротова и др. связывали формирование глубинных хлоридных рассолов с поступлением флюидов из мантии – *эндогенная гипотеза*.

В основе *диффузионно-осмотической гипотезы* лежит идея о том, что через глинистые толщи осуществляется «распыленная разгрузка» подземных вод, т.е. из-за наличия геотермического градиента (П.Н. Палей) и градиента приведенного напора (А.А. Карцев и др.) происходит избирательный перенос молекул воды вверх, а оставшийся в нижней части разреза раствор при этом концентрируется.

Гипотеза *подземного концентрирования* опирается на ряд процессов, ведущих к увеличению минерализации растворов за счет удаления молекул воды. Наибольшее значение придается совместному воздействию испарения и гидратации. О роли подземного испарения

писали в начале XX в. американские ученые, существенную роль этому процессу отводил В.А. Сулин, о возможности концентрирования подземных вод при испарении в недрах говорил В.И. Вернадский, детально гипотезу подземного испарения развивал М.Е. Альтовский. Однако эта теория вызывает много возражений, в следствие существования в недрах высоких давлений, препятствующих испарению. Гидратация, т.е. связывание молекул воды в минеральном каркасе различных минералов, также может теоретически приводить к удалению растворителя (воды) и концентрированию оставшегося раствора.

Гравитационная гипотеза наиболее детально освещена в работах М.Г. Валяшко и А.И. Поливановой и в настоящее время разделяется большинством исследователей. Суть её заключается в том, что подземные рассолы считаются захороненной рапой древних солеродных бассейнов. Под воздействием гравитации рассолы, как более тяжелые, опускаются вниз. Возникает струйное гравитационное опускание тяжелой жидкости и вытеснение легкой.

Однако ни одна из существующих гипотез не может объяснить всех случаев гидрохимической зональности. Так, например, в Западно-Сибирском артезианском бассейне, где галогенез отсутствовал, минерализация, тем ни менее, постепенно нарастает с глубиной до 35-70 г/дм³. Таким образом, проблема формирования нормальных гидрохимических разрезов остается дискуссионной и требует дальнейших исследований.

Кроме того, наряду с нормальными и аномальными гидрохимическими разрезами, существуют еще так называемые *инверсионные* разрезы, которые ранее считались частными случаями, связанными в основном с особенностями гидрогеологических условий предгорных территорий, но, с углублением промышленного бурения и получения данных о химическом составе вод на глубине более 3-4 км, выяснилось, что они могут рассматриваться, как региональное явление.

Оказалось, что зона рассолов не является последней зоной гидрохимического разреза, т.к. почти повсеместно под зоной рассолов стали вскрываться воды пониженной минерализации и HCO_3-Na состава. Причем минерализация прогрессивно уменьшается с глубиной, достигая на значительных глубинах величины менее 10 г/дм³. Например, 1,5 г/дм³ на глубине 4,5 км на шельфе Южного Вьетнама и 2,5 г/дм на глубине около 7 км в Западной Сибири.

Уменьшение минерализации вод с глубиной и переход их из хлор-кальциевого типа в гидрокарбонатно-натриевый (по классификации В.А. Сулина) установлены на нефтегазовых месторождениях Азербайджана, Западно-Туркменской впадины, в бассейнах Кавказа и Предкавказья, Степного Крыма, Предкарпатья, Западной Сибири и др.

Ю.А. Ежов (1978) и И.А. Лагунова (1979) полагают, что формирование инверсионных вод – 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. Эти исследователи считают, что формирование гидрохимической вертикальной зональности не завершается образованием хлоридных рассолов, а продолжается далее с образованием в более глубоких горизонтах сначала *Cl-Na* вод с повышенным содержанием HCO_3^- , а затем и образованием уже чисто *Cl-HCO₃-Na* и *HCO₃-Cl-Na* все менее минерализованных вод. По мнению Ю.А. Ежова наиболее вероятным процессом, генерирующим гидрокарбонатно-натриевые воды глубинных зон, является гидролитическое разложение натрийсодержащих минералов магматического происхождения, главным образом полевых шпатов, под действием глубинных маломинерализованных флюидов, насыщенных CO_2 метаморфогенного происхождения.

Коллодий В.В. (1983) же считает, что менее минерализованные высококарбонатные воды, хотя и распространены в большинстве нефтегазоносных структур, но в этих структурах они локализованы и генетически связаны только со скоплениями нефтяных и газовых УВ. А образуются эти воды одновременно с формированием нефтегазовых залежей при конденсации воды из водоуглеродных парогазовых смесей при их быстром вертикальном перемещении из области высоких температур в обстановку более низких температур и давлений.

Наиболее популярной является гипотеза А.А Карцева (1973), связывающая опреснение подземных вод с сопряженным процессом дегидратации глинистых минералов (поступление в водоносные пласты пресных «возрожденных» вод) и преобразования рассеянного ОВ глинистых пород в процессе нефтегенерации (выделение CO_2) при достижении глубин соответствующих «главной фазе нефтеобразования», т.е. около 2-2,5 км. Эта точка зрения подтверждается данными по породам Нижнего Поволжья, Западной Сибири и Предкавказья, где прослеживается связь минерализации и глинистости пород: чем больше глин, тем меньше минерализация вод.

Состав и происхождение глубинных рассолов и инверсионных вод более подробно будут рассмотрены ниже.

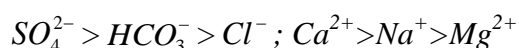
5.2 Основные генетические типы подземных вод

5.2.1 Воды инфильтрационно-атмосферного генезиса

5.2.1.1 Общие положения

Источником питания их служат атмосферные осадки и поверхностные воды, и воды, образующиеся при конденсации водяных паров.

Жидкие атмосферные осадки имеют минерализацию от 3-4 до 50-60 мг/дм³, редко до 100 мг/дм³. Наиболее часто они характеризуются следующим соотношением главных ионов:



Основные поверхностные воды, участвующие в формировании инфильтрационных подземных вод – это речные воды. Из-за больших скоростей движения они взаимодействуют с породами ограниченное время. В результате речные воды в подавляющем большинстве случаев имеют низкую минерализацию. Для гумидных территорий характерны речные воды с минерализацией, не превышающей 0,5 г/дм³. Для них наиболее типичен следующий порядок распределения макрокомпонентов: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- ; Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$

Химический состав речных вод довольно однообразен. Так, например, воды таких разных рек, как Сев. Двина и Южный Буг имеют практически тождественные минерализацию и формулу ионного состава

$$M_{0.3-0.4} \frac{HCO_3 \ 60 \ SO_4 \ 30 \ Cl \ 10}{Ca \ 60 \ Mg \ 25 \ Na \ 15}$$

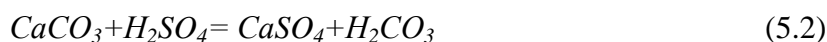
Приурочены эти воды к верхнему гидродинамическому этажу. В артезианских бассейнах платформ, предгорных прогибов и межгорных впадин им принадлежит меньшая часть разреза, тогда как на территории бассейнов трещинных вод и малых артезианских бассейнов горно-складчатых областей они занимают в разрезе главное место.

Основным источником вещества для инфильтрационных вод являются горные породы, газы воздушного и биохимического происхождения. В результате растворения горных пород, которое стимулирует агрессивные компоненты (CO_2 , H^+ , O_2), а также выщелачивания и обменных реакций, из пород извлекаются различные элементы. В этих водах велика роль микроорганизмов, преимущественно аэробных. Вследствие того, что водной «основой» инфильтрационных вод являются воды ультрапресные и однообразные по ионному составу, различия их минерализации и компонентного состава связаны, прежде всего, с литологическим составом вмещающих пород.

Среди вод инфильтрационного генезиса преимущественно развиты два химических типа: *сульфатный* (сульфатно-натриевый подтип) и *карбонатный* (содовый). Значительно реже встречаются воды *хлоридно-магниевого* и *хлоридно-натриевого* типов.

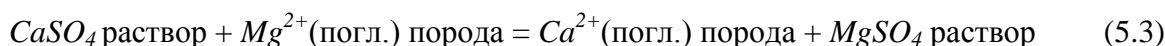
5.2.1.2 Воды сульфатно-натриевого типа приурочены к осадочным, магматическим, метаморфических породам различного литологического состава и генезиса.

Система $NaCl-MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$, характеризующая воды этого типа, формируется при наличии в породах гипса как первичного, так и вторичного происхождения. Первичный гипс в осадочных породах, накопившихся в морях повышенной солености, обычно залегает в виде прослоев и гнезд, а в подверженных выветриванию галогенных формациях (соленосных отложениях) образует «гипсовую шляпу». Вторичный гипс известен в породах, первично обогащенных рассеянными сульфидами или в зонах окисления сульфидных руд. В результате протекания аэробных биохимических реакций, сульфиды (прежде всего пирит) окисляются до серной кислоты, взаимодействие последней с карбонатами и дает гипс:



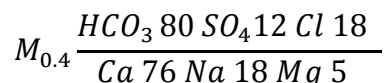
Так как состав грунтовых вод сильно зависит от состава вмещающих пород, то наличие в разрезе гипса неизбежно приводит к формированию сульфатных вод. Растворение гипса подземными водами повышает концентрацию Ca^{+2} в растворе и вызывает реакции обменной адсорбции, с вытеснением кальцием магния и натрия из обменного комплекса пород, поскольку кальций обладает высокой энергией поглощения. Однако для вытеснения магния кальцием концентрация последнего должна существенно повышаться, т.к. Mg^{+2} обладает большей энергией поглощения, чем кальций.

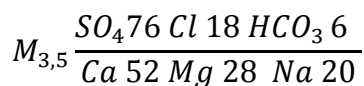
Реакции идут по схеме:



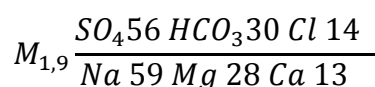
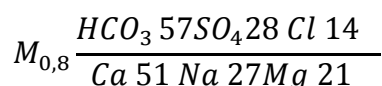
В результате в воде появляются сульфаты натрия и магния – специфические компоненты вод сульфатно-натриевого подтипа.

В качестве примера можно привести Южно-Таджикский артезианский бассейн (Тянь-Шань), приуроченный к межгорной впадине, в разрезе осадочного чехла которой присутствуют гипсы и галит. Воды сульфатного типа распространены здесь очень широко – от поверхности до глубины 500-700 м. В верхах разреза циркулируют воды, имеющие состав:

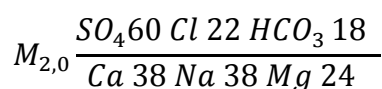
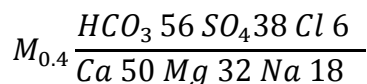




В артезианских бассейнах и бассейнах трещинных вод, в разрезе которых отсутствуют гипсы (и соленосные отложения), воды сульфатно-натриевого подтипа не пользуются широким распространением. Они образуются лишь на тех участках, где создаются благоприятные условия для образования вторичного гипса и сохранения сульфатов в растворе. В артезианских бассейнах такие условия обычно характерны для самой верхней части гидрогеологического разреза, где воды имеют весьма активную динамику, хорошо аэрированы и находятся в сфере непосредственного дренирующего влияния гидрографической сети. В качестве примера можно привести сульфатные воды Молдавского артезианского бассейна, формирующиеся в локально распространенных карбонатных и пиритизированных песчано-глинистых породах неогена. Эти воды занимают небольшие площади и тяготеют к долинам рек Днестр и Реут, дренирующим эти воды. Минерализация их не более 3 г/л, в химическом составе преобладают гидрокарбонаты и сульфаты кальция и натрия.



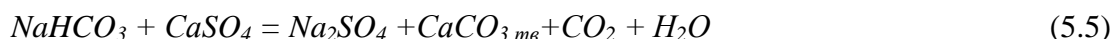
В горно-складчатых районах воды сульфатно-натриевого типа, обусловленные присутствием вторичного гипса, развиты в условиях низкогорного рельефа, где воды менее динамичны и где существуют лучшие условия (более высокие температуры) для деятельности аэробных бактерий, окисляющих пирит и способствующих образованию вторичного гипса. Воды сульфатно-натриевого типа связаны здесь с корами выветривания осадочных, магматических, метаморфических пород. Минерализация изменяется от 0,3-1,0, реже до 3 г/дм³. Химический состав выражается следующими формулами.



В равных интервалах минерализации воды сульфатно-натриевого подтипа по главным анионам примерно одинаковы в разных регионах быв. СССР. Состав главных преобладающих катионов в пресных и солоноватых водах обычно неодинаков в разных регионах и зависит от состава вмещающих пород.

В маломинерализованных разностях ($M < 1$ г/дм³) воды этого типа по преобладающим ионам являются гидрокарбонатно-кальциевыми.

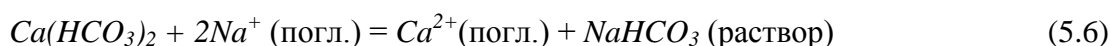
5.2.1.3 Воды карбонатного (содового) типа формируются в верхнем гидродинамическом этаже при отсутствии в геологическом разрезе гипсоносных (и соленосных) отложений. Карбонатный тип определяется системой $NaCl-NaHCO_3(Na_2CO_3)-Na_2SO_4$. Если в породах имеется гипс, переходящий в раствор при взаимодействии порода-вода, то данная система становится неустойчивой и, в конце концов, равновесие сдвигается в сторону образования вод сульфатного типа в соответствии с реакцией:



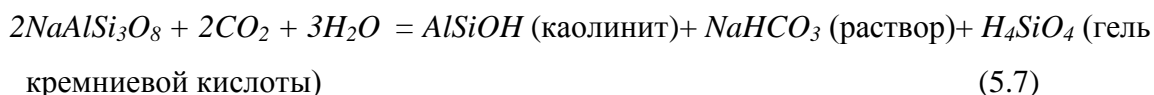
Видно, что вследствие низкой растворимости $CaCO_3$ содовые воды не могут существовать в загипсованных породах длительное время. Кальций гипса, переходящий в раствор, уводит гидрокарбонатный и карбонатный ионы в осадок в виде плохо растворимого карбоната кальция.

Различают следующие наиболее возможные варианты содообразования (Посохов, 1969)

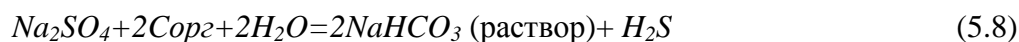
1) Сопряженный процесс растворения карбонатов кальция и магния, с последующей десорбцией натрия из обменного комплекса глинистых пород:



2) Процесс гидrolитического разложения $K-Na$ -полевых шпатов под воздействием углекислого газа и воды:



3) Процесс сульфатредукции, т.е. преобразование вод сульфатного типа в содовые под воздействием сульфатредуцирующих роорганизмов, при наличии в растворе органических веществ:



Во всех случаях в растворе появляется $NaHCO_3$ – специфический компонент вод содового типа. Для грунтовых вод преобладают первые два варианта содообразования, т.к. реакции сульфаторедукции требуют анаэробных (бескислородных) условий, что редко осуществимо в кислородсодержащих грунтовых водах.

Трещинно-грунтовые воды карбонатного типа обычно весьма динамичны, интенсивно дренируются гидрографической сетью и распространены преимущественно среди кор выветривания магматических и метаморфических пород, реже – среди осадочных. Общим для всех пород является почти полное отсутствие легко растворимых солей, в связи с чем, минерализация вод не превышает 0,3 г/дм³. В химическом составе их преобладают

гидрокарбонаты кальция и магния, иногда первым преобладающим катионом оказывается натрий.

Примером могут служить воды родников Памира, приуроченные к гранитоидам:

$$M_{0.3} \frac{HCO_3 \ 55 \ SO_4 \ 35 \ Cl \ 10}{Na \ 55 \ Ca \ 35 \ Mg \ 10}$$

$$M_{0.18} \frac{HCO_3 \ 78 \ SO_4 \ 12 \ Cl \ 10}{Ca \ 44 \ Na \ 42 \ Mg \ 14}$$

Воды карбонатного типа, с резким преобладанием магния среди катионов выявлены среди грунтовых ультрапресных вод отдельных частей Балтийского, Украинского кристаллических щитов и др. схожих регионов.

Их усредненная формула химического состава свидетельствует о содержании гидрокарбонатов и хлоридов в анионном комплексе, при практически полном отсутствии сульфатов:

$$M_{0,05} \frac{HCO_3 \ 55 \ Cl \ 45}{Mg \ 50 \ Ca \ 25 \ Na \ 25}$$

Их образование может быть связано с выветриванием основных и ультраосновных интрузивных пород по схеме:



Образующийся $MgCO_3$ легко переходит в раствор по реакции взаимодействия с CO_2 , переводящий магнезит в более растворимую бикарбонатную форму:

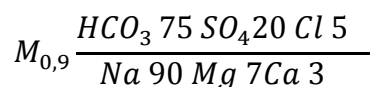


вследствие чего воды обогащаются магнием.

В артезианских бассейнах, в которых нет гипсово-соленосных отложений, воды карбонатного типа нередко занимают весь верхний гидродинамический этаж, известны и в нижнем этаже. Минерализация их обычно 3-4, не выше 10 г/дм³, углекислота находится в количестве, отвечающем карбонатному равновесию, и образуется биохимическим путем; Среди вод этого типа можно выделить две основные разновидности.

Первая – отличается преобладанием в соответствующих интервалах минерализации HCO_3^- и SO_4^{2-} ионов, а среди катионов – Na^+ . Такие воды формируются в артезианских бассейнах, в строении верхнего гидродинамического этажа которых участвуют карбонатно-терригенные (глинистые) отложения. В условиях зоны активного водообмена воды характеризуются низкой минерализацией, обычно не превышающей 1 г/дм³.

Например, воды зоны активного водообмена южной части Молдавского артезианского бассейна, приуроченные к песчано-глинистым отложениям:



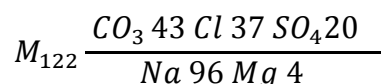
Содообразование связано с выщелачиванием карбонатного цемента и последующей десорбцией поглощенного Na^+ глинистых минералов и разрушением полевых шпатов песчаников. Устойчивы эти воды лишь при отсутствии больших количеств вторичного гипса в породах, вследствие чего распространение их в зоне активного водообмена лимитируется интенсивностью процессов формирования вторичного гипса.

Вторая разновидность характерна для локальных участков замедленного водообмена. Здесь карбонатные воды имеют минерализацию до 3-5 г/дм³ и являются $HCO_3^- - SO_4^{2-} - Na^+$ по составу. Содержание Na^+ достигает 85-90 экв.%. По преобладающим катионам они отклоняются от общей закономерности, в соответствии с которой при минерализации 1-1,5 г/дм³ на первое место должен выходить сульфатный ион. Нарушение закономерности свидетельствует о формировании химического состава вод в процессе сульфатредукции, в результате которой сульфатный ион заменяется на эквивалентное количество гидрокарбонатного иона. Интенсивность сульфатредукции зависит от наличия исходных веществ – сульфатов и органических веществ в породах и водах.

В водах карбонатного типа содообразование лимитируется следующими факторами:

а) концентрацией растворенной CO_2 , которая имеет биохимическое происхождение и содержание которой в водах обычно не превышает 30-50 мг/л; б) величиной «натриевого резерва» пород, который определяется содержанием Na^+ в поглощенном комплексе пород или в полевых шпатах; в) количеством Ca^{+2} , осаждающего карбонат-ион.

В аридных зонах карбонатные воды, залегающие близко к поверхности земли вследствие испарительного концентрирования трансформируются в рассолы, в химическом составе которых основную роль играет сода. В качестве примера можно привести воды источника, приуроченного к одной из бессточных впадин Восточного Памира:



Содовые воды высокой минерализации известны также среди грунтовых вод Прикаспийской низменности, Тургайского прогиба и др.

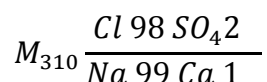
5.2.1.4 Воды хлоридного типа

5.2.1.4.1 Воды хлоридно-натриевого подтипа образуются при растворении соленосных (галитовых) отложений инфильтрационными водами и обычно связаны с

соляными куполами. Благодаря высокой растворимости галита образуются так называемые *инфильтрационные рассолы*, которые по месту их залегания иногда называют *надсолевыми рассолами*.

При формировании таких рассолов растворитель (H_2O) и растворенные вещества ($NaCl$) имеют различное происхождение. Вода имеет инфильтрационное происхождение, а источником растворенных веществ служат минералы галогенных формаций различного возраста. Рассолы имеют $Cl-Na$, $Cl-SO_4-Na$ состав, содержание K^+ и Mg^{2+} не превышает 1–2 экв.-%. Это связано с тем, что в составе галогенных формаций преобладает галит ($NaCl$) до 95 %, поэтому и состав растворов почти «чисто» хлоридно-натриевый. Также инфильтрационные рассолы всегда содержат минимальные концентрации большинства микроэлементов, в том числе 2-х валентных металлов (Sr , Fe , Mn , Zn , Pb и др), т.к. галит при образовании почти не содержит примесей. В связи с этим, Cl/Br отношение у них всегда больше, чем в морской воде (295) – до 1000 и более. Отношение rNa/rCl около 0,8–1,0, что превышает аналогичное отношение в морской воде (0,85).

Воды источников, связанных с соляными куполами, почти полностью насыщены по $NaCl$. Типичная формула химического состава:



5.2.1.4.2 Воды хлоридно-магниевые подтипа распространены сравнительно редко. Они характеризуются системой $NaCl-MgSO_4-MgCl_2$.

Как первичные воды, без наложенных процессов испарительной концентрации, они образуются при выщелачивании молодых морских отложений, например, в Прикаспийской низменности. В этом случае хлориды магния, являющиеся специфическим компонентом морских вод, поступают при выщелачивании водовмещающих пород в готовом виде, т.к. они присутствуют в ионно-солевом комплексе молодых морских отложений.

Образование хлоридно-магниевых вод при испарительном концентрировании растворов связано с реакцией:



В результате сульфатно-натриевый подтип переходит в хлоридно-магниевый. Однако реакция идет слева направо только при высокой концентрации солей и достижении сульфатом натрия степени насыщения, в результате чего эта соль уходит в твердую фазу.

Все типы вод инфильтрационно-атмосферного генезиса характеризуются набором показателей, присущих окислительной обстановке: в них сравнительно много растворенного O_2 и N_2 , сероводород, как правило, отсутствует, микроорганизмы представлены аэробными

формами, величина Eh имеет положительные значения. Восстановительные условия могут создаваться в нижней части верхнего гидродинамического этажа, где разгрузка подземных вод в гидрографическую сеть затруднена.

По соотношению значений общей минерализации и компонентного состава, воды инфильтрационного происхождения характеризуются следующими закономерностями. При значениях минерализации $<0,5$ г/дм³ воды имеют гидрокарбонатно-кальциевый (магниевый) или гидрокарбонатно-натриевый состав; при значениях минерализации $>0,5$ г/дм³ воды уже могут быть сульфатно-натриевыми (кальциевыми) или гидрокарбонатно-натриевыми. Для значений минерализации превышающей 1 г/дм³ характерны сульфатные воды только с преобладанием натрия в катионном составе.

Перестройка химического состава инфильтрационных вод при увеличении минерализации видна при совмещении миграционных кривых макрокомпонентов (рис. 5.6).

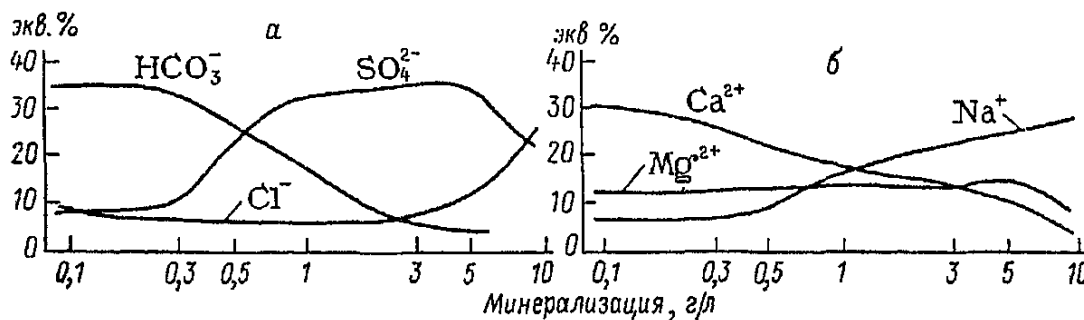


Рис. 5.6. Миграционные кривые главных ионов природных вод [Самарина, 1977]
а – графики изменения содержания анионов; б – графики изменения содержания катионов.

На пересечении кривых химический состав перестраивается по преобладающим главным компонентам. При минерализации более 0,5 г/дм³ гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными, свыше 1 г/дм³ – кальциевые воды сменяются натриевыми; при значениях минерализации более 5 г/дм³ воды становятся хлоридными. Миграционные кривые, таким образом, позволяют разделить пресные, солоноватые и соляные воды на определенные группы и подгруппы.

Такая связь значений общей минерализации и компонентного состава объясняется условиями близ поверхностного формирования. Так, содержание CO_2 , необходимое для поддержания карбонатного равновесия, определяется в основном атмосферным давлением. В условиях открытости системы даже повышенное его биохимическое образование, не приводит к его высоким концентрациям в подземных водах. Содержание катионов определяется растворимостью пород, их содержащих, т.е. карбонатов, гипсов и

кристаллических пород. В условиях интенсивного водообмена (или слегка затрудненного) не достигается существенного концентрирования растворов, и анионный состав следует за растворимостью основных минералов: карбонаты-сульфаты-хлориды.

Поэтому грунтовые и близ поверхностные воды, состав которых не соответствуют этим эмпирическим установленным закономерностям формирования инфильтрационных вод, кажутся «чуждыми», что заставляет предполагать участие в их образовании каких-то других факторов, возможно, поступление глубинных растворов или техногенное загрязнение. Таким образом, отклонения от приведенных схем изменения химического состава инфильтрационных вод позволяет устанавливать какие-то другие «наложенные», возможно, техногенные причины их формирования.

5.2.2 Метаморфогенные воды

Под этим термином будем понимать воды, образующиеся в глубоких частях артезианских бассейнов, в зонах затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Их источником вещества служат главным образом морские воды, захороняющиеся в бассейнах седиментации, а также газы биохимического, метаморфического и радиогенного происхождения. Первичный состав морских вод, «захваченных» в процессе седиментации, резко изменяется вследствие наложенных процессов катионного обмена, концентрирования в замкнутой межпластовой системе или разбавления «возрожденными» водами. Кроме того, в приразломных зонах и на значительных глубинах возможно существенное влияние глубинных флюидов, имеющих специфический состав, резко отличный от поверхностных вод. Среди глубинных метаморфогенных вод можно выделить две основные разновидности: седиментогенные рассолы и инверсионные воды.

5.2.2.1 Седиментогенные хлоридные рассолы

Эти рассолы обычно регионально распространены на глубинах более 2-х км и представляют собой высокоминерализованные (минерализация >50 г/дм³), *Cl-Na* или *Cl-Ca-Na* растворы. В отличие от рассмотренных рассолов растворения галитовых толщ (п. 4.2.1.3.1), при почти аналогичных значениях общей минерализации, они имеют существенно другой состав. В составе катионов значительную долю составляют Ca^{2+} , становясь преобладающим катионом в наиболее концентрированных рассолах. Эти рассолы всегда содержат значительные количества микрокомпонентов, особенно Вг и редких щелочей (*Li*, *Rb* и др.). Одновременно уменьшается, до полного исчезновения, содержание SO_4^{2-} и Mg^{2+} . Происхождение подобных рассолов до сих пор является дискуссионным. Наиболее популярной точкой зрения, которой придерживается большинство геологов, является

гипотеза М.Г. Валяшко, которая заключается в том, что первичной основой таких рассолов являются рассолы испарения морской воды в солеродных бассейнах. В дальнейшем, они захороняются вместе с вмещающими породами и подвергаются геохимической метаморфизации в закрытой пластовой системе в ходе геологического времени. Таким образом, метаморфогенные (катагенно преобразованные седиментогенные) рассолы являются результатом геохимического концентрирования вещества.

В качестве критерия отличия седиментогенных рассолов и рассолов растворения галитовых толщ (инфильтрогенных рассолов) предложен так называемый хлор-бромный коэффициент – Cl/Br (А.П. Виноградов, М.Г. Валяшко), который в рассолах растворения близок к 1, а седиментогенных (метаморфогенных) рассолах меньше, чем у морской воды, иногда уменьшаясь до 40-50.

Те хлоридные рассолы, которые известны в осадочных породах, по химическому составу сильно отличаются от состава первичных $Cl-Mg-Na$ рассолов поверхностного происхождения (табл. 5.1) Они имеют максимальную для подземных вод минерализацию (до 750 г/дм^3) и различный химический состав: от $Cl-Mg-Na$ до $Cl-Na-Ca$ и $Cl-Ca$.

Таблица. 5.1 Химический состав рассолов разных генезисов и глубинных гидрокарбонатно-натриевых (инверсионных) вод

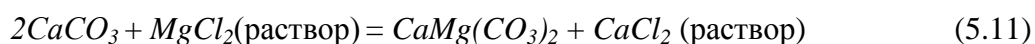
Компоненты (мг/л) и показатели химического состава	Инфильтрогенный (надсолевой) рассол	Седиментогенный рассол Иркутский амфитиатр, Н=2545 м	Инверсионные воды, Западная Сибирь, Красноленинская пл, Н=2480 м
NH ₄	100	450	20
K	290	1900	47
Na	119370	60800	3059
Mg	190	59113	11
Ca	1360	31000	30
Cl	184220	166662	2589
Br	114	2328	33
I	-	23	13
SO ₄	4100	48	-
HCO ₃	38	708	3599
B		37	59
Минерализация, г/л	310,7	267,63	9,3
pH	7,6	4,6	8,0
Cl/Br	1616	71,6	78,5
rNa/rCl	1,0	0,57	1,76
B/Br		0,02	1,78
Формула ионного состава	$\frac{Cl98 SO_4 2}{(Na+K)98 Ca2}$	$\frac{Cl 100}{(Na+K)57 Ca33 Mg10}$	$\frac{Cl55 HCO_3 45}{(Na+K)98 Ca1 Mg1}$

Если суммировать те геохимические явления, которые происходят на стадиях катагенеза и называются метаморфизацией рассолов, то они приводят к двум основным последствиям:

- а) уменьшение концентрации сульфатов;
- б) замена Mg^{2+} и части Na^+ , преобладающих в первичных рассолах, на Ca^{2+} .

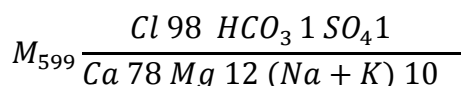
Уменьшение концентрации сульфатов в рассолах происходит, как вследствие превышения предела растворимости сульфатов щелочноземельных металлов по мере накопления в растворе Ca^{2+} и выпадения $CaSO_4$ в осадок, так и в результате деятельности сульфаторедуцирующих бактерий, переводящих сульфатную серу в сульфидную. Возможно, именно вследствие последнего процесса в рассолах накапливаются значительные количества растворенного H_2S . Так, во внутресолевых рассолах Ангаро-Ленского бассейна содержание сероводорода достигает 2000 мг/дм³.

Наиболее сложно объяснимым процессом, происходящим при метаморфизации рассолов, является замена Mg^{2+} и части Na^+ на Ca^{2+} . Принято считать, что этот процесс объясняется взаимодействием рассолов с вмещающими породами и выражается итоговой суммарной реакцией:



В результате в растворе накапливается соль $CaCl_2$, которая имеет гораздо большую растворимость, чем $NaCl$ (360 и 760 г/дм³ соответственно), а породы, вмещающие рассолы эпигенетически доломитизируются. Как показывают исследования литологов, рассеянные карбонаты содержатся в количестве 5-10 % и более в любой осадочной породе, и этого вполне достаточно для метаморфизации поровых вод, особенно при низкой пористости отложений. Существование подобных превращений подтверждает то, что концентрация магния в глубоких хлоридно-кальциевых водах всегда ниже его концентрации в морской воде (с учетом степени сгущения воды), что свидетельствует об интенсивном поглощении магния карбонатными фазами пород. Концентрация кальция, наоборот, почти всегда выше, чем она должна быть даже при условии испарительного концентрирования растворов, что свидетельствует его переходе из твердой фазы породы в раствор. Вместе с тем, процессы, возникающие между твердой фазой пород и поровыми рассолами, осуществляются по законам диффузии, отличаются исключительной медленностью, и проявляются лишь в масштабах геологического времени. Поэтому чем древнее возраст рассолов, тем больше кальция они содержат и тем более низким отношением Mg/Ca характеризуются. Такие классические «кальциевые» рассолы известны в породах кембрийского (Ангаро-Ленский бассейн), силурийского (Мичиганский бассейн), девонского (Припятский бассейн) возраста.

В качестве характерного примера приведем состав пластовых вод Ангаро-Ленского бассейна на глубине 1130 м:



И, наоборот, рассолы, имеющие высокую концентрацию магния и высокие значения Mg/Ca , шире распространены в пермских и более молодых отложениях: пермские породы Предуралья, прогиба, цехштейн Западной Европы и др.

Например, рассолы Прикаспийской впадины (Челканар, глубина 850 м):

$$M_{448} \frac{Cl\ 100}{Mg\ 98\ Ca\ 1\ (Na + K)\ 1}$$

Исключение из этого правила представляют артезианские бассейны, рассолы которых имеют высокую температуру. При повышении температуры процессы массопердачи между твердой и жидкой фазами резко ускоряются, поэтому в этом случае рассолы с высокими содержаниями кальция и низкими значениями отношения Mg/Ca формируются не только в палеозойских, но и в более молодых породах, например, в миоценовых формациях ряда структур альпийской зоны.

Важнейшая геохимическая особенность глубинных метаморфогенных рассолов – высокие концентрации многих химических элементов: *K, Br, Li, Rb, Sr, Fe, Mn, Zn* и др. Полагают, что бром, стронций, бор и калий этих рассолов накапливаются в результате испарительной концентрации морской воды бассейнов седиментации. Большие содержания лития связывают с вытеснением его в раствор при вхождении калия в решетку гидрослюды и других глинистых минералов. Остальные элементы накапливаются, видимо в результате выщелачивания и реакций обмена с вмещающими породами.

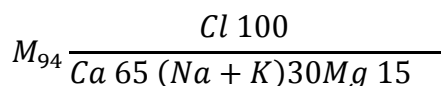
Среди гидрохимических показателей, характеризующих хлоридно-кальциевые рассолы седиментационного генезиса, следует назвать кислую реакцию среды ($pH < 7$, до 4-5), высокие содержания брома (6-7 г/дм³), калия (до 10 г/дм³), стронция (2-3 г/дм³), бора (2-3 г/дм) и лития (0,5-1,0 г/дм³). Поскольку хлоридно-кальциевые рассолы нередко контактируют в недрах с газонефтяными месторождениями, в них отмечены самые высокие концентрации йода, превышающие 100 мг/дм, и аммония (>500 мг/дм³). Присутствие йода и аммония объясняют процессами разрушения азотсодержащих органических компонентов нефтей.

Хлоридно-кальциевые рассолы отличаются резко восстановительными условиями среды. Среди растворенных газов преобладают метановые или метаново-азотные газы, в ряде случаев отмечены значительные концентрации H_2S .

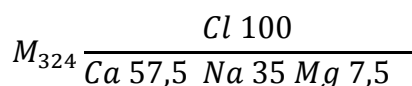
Классические представления о генезисе седиментогенных рассолов, в основе которых лежат представления о решающей роли испарительного концентрирования морской воды и последующего преобразования рассолов при взаимодействии с вмещающими породами, позволили объяснить многие особенности их химического состава. Однако если легко объяснить приуроченность рассолов к породам, представленным галогенными толщами и

даже осадочными породами, содержащими рассеянные карбонаты, то трудно ответить на вопрос, почему высококонцентрированные хлоридные рассолы часто бывают приурочены к таким "чуждым" по составу породам, как граниты, кристаллические сланцы, эффузивные породы, когда полностью отсутствует связь между составом вмещающих пород и химическим составом вод. Вместе с тем глубокое нефтяное и структурное бурение выяснило повсеместное глобальное распространение хлоридных рассолов во всех глубоких структурах земной коры, в том числе и на кристаллических щитах, вне связи с галогенными формациями.

По данным термодинамического моделирования [Крайнов, Рыженко, 2004] в закрытых гидрогеохимических системах в процессе длительного взаимодействия воды с кристаллическими породами возможно формирование *Cl-Na-Ca(Mg)* рассолов с минерализацией до 150 г/дм³, при этом для формирования рассолов достаточно кларковых содержаний *Cl, Na, Ca, Mg* в кристаллических породах. Такие рассолы они назвали рассолами 1-го типа. Их типичная формула химического состава (Кольский п-в, глубина 700 м):



Формирование рассолов с минерализацией более 150 г/дм³ (2-ой тип по Б.Н. Рыженко) нельзя объяснить только геохимическим взаимодействием маломинерализованных инфильтрационных вод с кристаллическими породами. Их типичная формула химического состава (Канадский щит, гл. 1500 м):



Для формирования подобных рассолов в кристаллических породах необходимо существование внешнего источника хлора и кальция. По мнению вышеназванных авторов, таким источником могут быть седиментогенные рассолы, перетекающие из смежных осадочных бассейнов. Однако, в связи с чрезвычайно низкой проницаемостью кристаллических пород в глубоких частях массива и наличия там условий весьма затрудненного водообмена, с гидродинамических позиций это представляется маловероятным.

Таким образом, проблема происхождения глубоких высококонцентрированных хлоридных рассолов не может считаться окончательно решенной.

5.2.2.2 Инверсионные (глубинные гидрокарбонатно-натриевые) воды

Инверсионные воды – это глубинные гидрокарбонатно-натриевые воды, в которых натрий часто является преобладающим в составе катионов, а содержание углекислоты обычно намного превышает равновесную концентрацию, необходимую для поддержания карбонатного равновесия. Этот тип вод, сопровождающий нефтяные залежи, был известен ещё в начале XX века и описан В.А. Сулиным. Но тогда они отмечались лишь для предгорных и тектонически активных районов, в которых эти воды залегают на относительно небольшой глубине (700 – 1500 м). С углублением промышленного бурения выяснилось, что для большинства артезианских бассейнов ниже зоны развития высокоминерализованных вод и рассолов вскрываются маломинерализованные гидрокарбонатно-натриевые воды. Существование глубинных щелочных вод в нижних зонах осадочного чехла и взаимодействие их с водами регионального гидрохимического фона, обуславливает образование в разрезе бассейна *инверсионной* гидрогеохимической зональности.

Суть явления геохимической инверсии подземных вод заключается в том, что в глубоких горизонтах земной коры происходит смена высокоминерализованных (минерализация 100–250 г/дм³) высококальциевых кислых рассолов на гораздо менее минерализованные (менее 35 г/дм³) щелочные высококарбонатные воды *Cl-HCO₃-Na* и даже *HCO₃-Cl-Na* состава (табл. 5.1).

Подробное исследование особенностей состава и условий залегания инверсионных вод было проведено И.А. Лагуновой (1979), которая отмечала, что наряду с низкой минерализацией и высоким содержанием гидрокарбонатов щелочей, эти воды отличаются своеобразным микроэлементным составом (*B>I>Br*), повышенным содержанием кремнезема, ртути, органических кислот, бора, аммония. К другим особенностям этих вод относятся частая бессульфатность или минимальное содержание сульфат-иона, минимальная концентрация калия, присутствие высоких концентраций йода, бора, аммония. При этом содержание бора часто практически равно или превышает содержание брома, что совершенно не характерно для как для инфильтрационных вод, так и для седиментогенных хлоридных рассолов.

В настоящее время установлено, что самое примечательное в инверсионных водах – чрезвычайно высокая концентрация карбонатных анионов. Если в классических натриевых и кальциевых рассолах содержание *HCO₃⁻* составляет менее 400 мг/дм³, то в инверсионных водах обычно суммарная концентрация *HCO₃⁻ + CO₃²⁻* составляет несколько граммов на литр, но может достигать и 20-30 г/дм³. При этом, чем моложе структура, тем большими

концентрациями карбонатных ионов характеризуются воды. Также содержание $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ растет с глубиной, особенно с приближением к кристаллическому фундаменту.

В газовом составе этих вод резко преобладает CO_2 , вплоть до 70-90 %-ного содержания. Масса растворенного CO_2 в инверсионных водах иногда настолько велика (до $4,5 \text{ г/дм}^3$), что очагах их разгрузки формируются скопления травертинов.

Значения Eh для этих вод являются отрицательными, а величины pH повышены до 8-9.

Области проявления глубинных щелочных вод, как правило, характеризуются повышенными и аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД), в 1,5–2,2 раза превышающих условные гидростатические.

Инверсионные воды концентрируются в областях интенсивного прогибания и накопления мощных осадочных толщ, в зонах предгорных и межгорных прогибов, расположенных в пределах альпийской складчатости и молодых платформ. Очень характерна связь этих вод с нефтегазоносными структурами и вообще со скоплениями нефтяных УВ, поэтому эти воды давно рассматриваются как поисковый признак на нефтегазовые залежи.

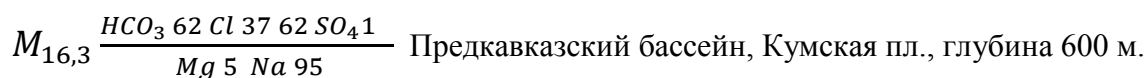
Отмечается связь глубины и интенсивности проявления инверсионности со значениями геотермических градиентов в данной гидрогеологической структуре: чем больше геотермический градиент, тем ближе к поверхности залегают инверсионные воды. Наиболее яркий пример – Керченско-Таманский прогиб с геотермическим градиентом до $6,2^\circ\text{C}/100 \text{ м}$, в котором глубина залегания инверсионных вод составляет несколько сот метров.

Вместе с тем, гидрохимическая инверсия, правда, слабее выраженная, отмечается и в палеозойских отложениях Днепровско-Донецкой впадины и Волго-Уральского прогиба. В этих отложениях снижение минерализации и увеличение карбонатности вод отмечается на больших глубинах (более 4 км) и не приводит к изменению типа вод, он остаётся по-прежнему хлоридно-кальциевым.

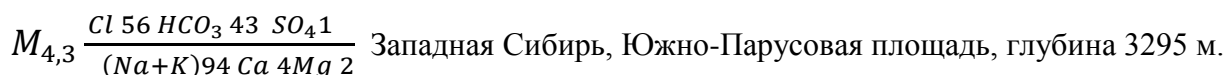
Этот факт позволил Ю.А. Ежову (1978) предположить, существование в недрах специфической зоны содовых вод, кровля которой в зависимости от геотектонической активности находится на различной глубине. Проведенные разными авторами исследования показывают, что эта глубина закономерно уменьшается от областей древних складчатостей (Волго-уральский бассейн) к областям альпийского орогенеза (Южно-Капийская впадина). В пределах последних содовые воды могут выбрасываться в огромных количествах на поверхность земли при извержении грязевых вулканов.

В зависимости от возраста и геологического развития гидрогеологических структур, в них может проявиться полная или неполная (частичная) инверсия (Ю.А. Ежов, 1978, 1981).

Полная инверсия свойственна молодым гидрогеологическим структурам, она характеризуется значительным уменьшением минерализации подземных вод (обычно до значений менее 35 г/дм³) и сопровождается формированием классических высококарбонатных *Cl-HCO₃* и *HCO₃-Cl-Na* вод, гидрокарбонатно-натриевого типа. Такая полная инверсия химического состава подземных вод установлена в структурах альпийской складчатости (Предкавказский, Куринский, Западно-Туркменский, Предкарпатский, Северо-Сахалинский бассейны). Глубина залегания опресненных подземных вод с аномальным химическим составом в таких структурах колеблется от нескольких сотен (200–400) до нескольких тысяч (1500–3000) метров. Типичный химический состав инверсионных вод этого типа следующий:

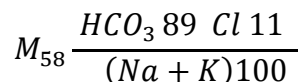


Содержание *NH₄* может достигать (мг/дм³) 90-100, *Br* – 20-30; *I* – 80; *B* – 30-50.



Содержание микрокомпонентов составляет (мг/дм³): *Br* – 4-6; *B* – 8-12.

Достаточно редко глубинные воды приобретают повышенную минерализацию (50-60 г/л) не за счет накопления хлоридов, а за счет гидрокарбоната натрия (соды). Такие воды известны в Северо-Сахалинском бассейне (площадь Тунгорская) в интервале глубин около 2100-2200 м и представляют собой почти 100% -ный раствор природной соды.



Неполная (частичная) инверсия характерна для гидрогеологических структур более древней складчатости (Волго-Уральский, Прикаспийский, Днепровско-Донецкий и др. артезианские бассейны). В таких древних структурах инверсия проявляется в меньшей степени, начинается на гораздо больших глубинах (от 3-4 км) и имеет совершенно другое геохимическое содержание: происходит лишь небольшое снижение минерализации рассолов (до 80 г/дм³, реже менее) не приводящее к смене их геохимического типа – рассолы сохраняют *Cl-Na-Ca* и *Cl-Ca-Na* состав, но приобретают повышенные концентрации *HCO₃⁻* (до 500 мг/дм³, редко больше).

Проблема происхождения инверсионных вод, вероятно, сводится к проблеме образования природной соды, основные условия формирования которой приведены ранее (раздел 5.2.1.3.).

Однако эти процессы не равнозначны. Процесс сульфатредукции маловероятен в условиях больших глубин, особенно в молодых структурах, когда пластовые температуры, как правило, превышают 80°C, что подавляет деятельность микроорганизмов. Также не все случаи нахождения инверсионных вод связаны с нефтяными месторождениями. Поэтому наиболее вероятным процессом, генерирующим гидрокарбонатно-натриевые воды глубинных зон, является гидролитическое разложение натрийсодержащих минералов, главным образом полевых шпатов, под действием вод, насыщенных CO_2 . Последнее подтверждается изотопными исследованиями Л.К. Гуцало (1977), показавшими, что основная генетическая причина увеличения концентрации HCO_3^- в инверсионных водах связана с простым растворением углекислого газа или переходом HCO_3^- из карбонатсодержащих пород. При этом не имеет значения первичное происхождение CO_2 – мантийное или термометаморфическое. Важно только то, что причины формирования высококарбонатных вод в инверсионных гидрохимических зонах связаны с поступлением CO_2 из глубинных зон земной коры.

Авторы работы [Крайнов, Рыженко, 2004] по материалам термодинамического моделирования приходят к выводу, что формирование инверсионных вод происходит в открытых по CO_2 гидрогеохимических системах, что исходными для образования высококарбонатных, лишенных кальция и сульфатов вод с минерализацией менее 35 г/дм³, могут быть только растворы с минерализацией менее 10 г/дм³, т.е. инверсионные воды образуются при взаимодействии почти пресных вод с породами, в результате чего минерализация растворов повышается.

Учитывая ранее приведенные гипотезы (п. 4.1.4) можно констатировать, что в настоящее время отсутствует единая точка зрения на происхождение инверсионных вод.

5.2.3 Вулканические воды (гидротермы)

5.3.2.1 Общие положения

Вулканические воды, или как их чаще называют – *гидротермы*, развиты в областях современной тектоно-магматической деятельности. Гидротермами их называют вследствие их высоких температур, которые часто на глубине несколько сотен метров достигают 300°C, а при выходе на поверхность превышают 100°C.

В настоящее время принято считать, что гидротермальные воды – это восходящие горячие водные растворы, возникающие при внедрении в породы земной коры глубинного теплоносителя (магмы). Их химический состав формируется при смешении поднимающихся к поверхности эндогенных флюидов, отделяющихся от магматического очага, с пластовыми и поверхностными водами, а также при выщелачивании вмещающих пород. При этом газовый состав гидротерм в основном определяется деятельностью вулканического очага, т.е. составом вулканических газов, а макрокомпонентный состав – выщелачиванием вмещающих пород. Микрокомпоненты могут иметь как эндогенное (магматическое) происхождение, так и поступать из вмещающих пород.

Большинство гидротерм представляют собой рудообразующие растворы, содержащие в повышенных, относительно фона, количествах рудные элементы – *As, Sb, Hg, Cu, Zn, Pb*, и др., а в качестве основных солевых компонентов – натрий, калий, кальций и хлор. Практически всегда присутствуют также магний, бор, сера (в сульфатной или сульфидной форме), углерод (в виде HCO_3^- или CO_2) и азот (в форме NH_4^+ или N_2).

Следует подчеркнуть, что в основной «водной» составляющей гидротерм являются инфильтрационные или седиментогенные поровые воды, что доказывается изотопными исследованиями. Основные компоненты химического состава поступают при выщелачивании вмещающих пород и только для некоторых элементов (бор, фтор, аммоний) нельзя отрицать эндогенное происхождение. В целом на долю магматических флюидов в составе гидротерм приходится лишь несколько процентов.

Среди гидротерм различают две генетические группы: воды областей активного вулканизма и магматогенные воды разломных зон.

5.2.3.2 Воды областей активного вулканизма

Геохимические особенности вод областей активного вулканизма тесно связаны со стадийностью газовыделения из вулканического очага. Установлены три стадии, сменяющиеся во времени: *хлоридная, сульфатная и углекислая*. На всех стадиях в вулканических газах по содержанию преобладает CO_2 , но на первой стадии характерно присутствие значительных количеств HCl , на второй – H_2S . По существу только две первые стадии связаны непосредственно с активным вулканизмом. Третья стадия (когда выделяется преимущественно CO_2) в вулканических областях отвечает «потухшему» вулкану или (при активной его деятельности) районам, несколько удаленным от вулкана. Кроме того, главными в составе вулканических газов всегда являются пары воды (до 90-98 %). Если исключить воду, то основными компонентами будут $CO_2, H_2, SO_2, H_2S, HCl, HF$, примесями -

CO, N₂, NH₃, Ar, He и др. Состав вулканических газов изменяется в зависимости от температуры (рис. 5.7).

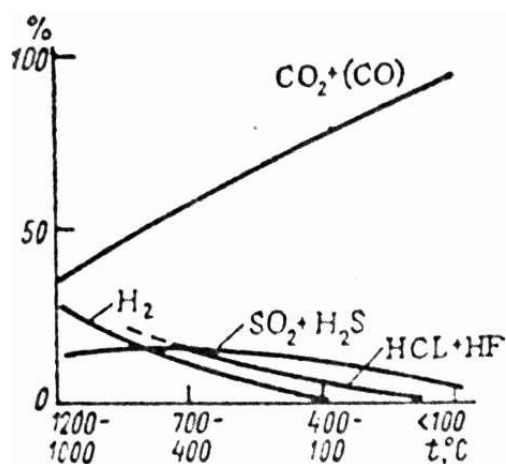


Рис. 5.7 Изменение состава вулканических газов в зависимости от температуры [Соколов, 1971].

Видно, что по мере снижения температуры от 1000-1200 до 100°С и далее резко увеличивается относительное количество CO₂, а содержание прочих газов падает.

Таким образом, первая, хлоридная стадия, является самой высокотемпературной когда состав вулканических газов представлен HCl, HF, SO₂+ SO₃, H₂S, CO₂, CO, H₂, N₂, NH₃, и др. На этой стадии образуются хлоридно-водородные углекислые термы поверхностного формирования. Они приурочены к кратерам действующих вулканов и располагаются в непосредственной близости от свежих лавовых потоков. Химический состав их образуется за счет растворения в приповерхностных условиях (в водах преимущественно атмосферно-инфильтрационного генезиса) вулканических эманаций.

В качестве примера можно привести воду кратера вулкана Эбеко (Курильские о-ва), имеющую следующий состав:

$$M_{66,8} \frac{Cl\ 99\ SO_4\ 1}{H\ 98\ (Fe + Al)\ 2}$$

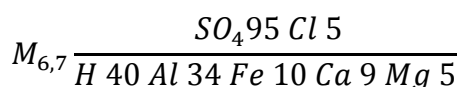
Значение pH воды 1,7; t >100°С, количество некоторых растворенных микрокомпонентов составляет (мг/дм³): HBO₂⁻ – 2001; HSiO₃⁻ – 207,5; F⁻ – 79; Br⁻ – 50.

Такой состав свидетельствует о том, что вулканические газы приносят в раствор преимущественно галогениды (HCl). Вследствие чего «вода» представляет собой довольно крепкую соляную кислоту. С её выщелачивающим воздействием на вмещающие силикатные породы, по-видимому, связано относительно высокое содержание железа и алюминия. Бор, фтор, бром, кремнекислота и др. присутствующие в значительных количествах, имеют глубинное происхождение. При этом содержания фтора и аммония в конденсатах

вулканических газов иногда соизмеримо с содержанием хлора: F^- / Cl^- до 1,2; NH_4^+ / Cl^- до 0,4.

На сульфатной стадии образуются *сульфатные углекисло-сероводородные* термы поверхностного формирования. Они также располагаются в кратерах действующих вулканов, но отвечают стадии, когда главными газами, наряду с преобладающим CO_2 , являются сероводород и другие сернистые газы. Эти газы, растворяясь в воде в приповерхностных условиях, обычно нацело окисляются до серной кислоты. В результате, формирующиеся воды представляют собой раствор серной кислоты и продукты её взаимодействия с вмещающими породами.

Примером может служить вода кратера вулкана Головнина (Курильские о-ва):

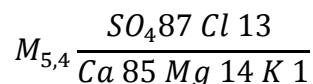


Значение pH воды 1,5, $t \sim +96^\circ C$, количество растворенных микрокомпонентов (мг/дм³): $H_2S - 163,9$; $HBO_2^- - 52,3$; $H_2SiO_3 - 476$; $F^- - 0,8$; $Br^- - 3$.

При сравнении этих двух типов вод, обращает на себя внимание почти на порядок меньшая минерализация «сульфатной» воды, по сравнению с «хлоридной», а также невысокие содержания бора, фтора и брома. Такую разницу в минерализации можно объяснить более интенсивным растворением вмещающих пород на хлоридной стадии под действием более агрессивных солянокислых растворов.

Известны воды, переходные по составу между хлоридно-водородными и сульфатными, в них хлористо-водородная и серная кислоты присутствуют примерно в равных количествах, а минерализация оказывается промежуточной между водами «чисто» хлоридного и «чисто» сульфатного составов.

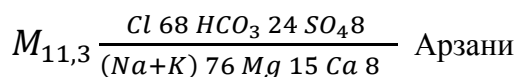
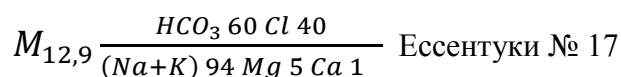
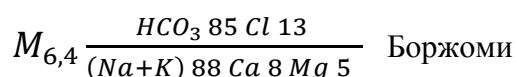
Существуют еще хлоридно-сульфатные термы глубинного формирования, приуроченные к склонам действующих вулканов или их подножиям. Поземные воды, циркулирующие в недрах вулкана, растворяют какую-то часть газовых эманаций, состоящих из сернистых газов и хлористого водорода. Удаляясь от магматического очага в сторону разгрузки водоносного горизонта, подземные воды взаимодействуют с вмещающими породами, благодаря чему увеличивается величина их pH , они теряют алюминий и железо и обогащаются Ca, Mg, Na. В результате возникают кислые и слабокислые воды, состав которых можно показать на примере источника вулкана Баранского (Курильские о-ва):



Значение $pH - 3,5$; содержание $HBO_2^- - 2000$ мг/дм³; $H_2SiO_3 - 441$ мг/дм³

Таким образом, воды соответствующие первым двум стадиям активного вулканизма имеют различный химический состав. Однако общим для них является кислая и сильнокислая реакция, присутствие среди анионов хлора и сульфатов и четко выраженная зависимость преобладающих катионов от величины pH – в сильнокислой среде главные катионы представлены водородом, алюминием и железом, по мере возрастания pH они сменяются на Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Отмечается высокое содержание в этих водах, помимо бора, кремнекислоты и фтора и аммония, также халькофильных элементов – Cu , Zn , Pb , Ag и пр.

На заключительной *углекислой стадии* вулканической деятельности, в составе вулканических газов резко преобладает CO_2 – 90% и более. Растворение эндогенной углекислоты в подземных водах дает разнообразные углекислые воды карбонатного типа. Они известны среди трещинно-жильных вод горных областей (Кавказ, Крым, Карпаты, Тянь-Шань, Памир, Забайкалье и др.), а также в ряде артезианских бассейнов (Западно-Сибирский, Северо-Сахалинский и др.) В артезианских бассейнах это глубинные гидрокарбонатно-натриевые (инверсионные) воды, рассмотренные в п. 4.2.2.2. В горных областях это маломинерализованные гидрокарбонатные воды, обычно являющиеся лечебными минеральными водами. По химическому составу они разнообразны и наиболее часто принадлежат к щелочно-соляным или соляно-щелочным водам, характеризуюсь разными сочетаниями гидрокарбонатного, хлоридного и натриевого ионов. Содержание углекислого газа в растворе доходит до 2,5-4,5 г/дм³. Примером могут служить воды Кавказских минеральных источников, типа «Боржоми», «Ессентуки № 17» и «Арзани», соответственно:



Хлориды натрия, присутствующие в этих водах иногда в повышенных концентрациях, имеют различное происхождение. В водах формирующихся в изверженных и метаморфических породах, они, видимо, поступают из жидких включений в минералах. В осадочных породах поступают из поровых вод седиментационного генезиса.

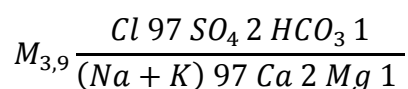
5.2.3.3 Магматогенные воды разломных зон областей современной тектонической активности представляют собой растворенный в подземных водах

конденсат эндогенного (глубинного) флюида (по С.И Набоко). Дело в том, что формирование состава гидротерм имеют некоторые особенности, связанные с температурным фактором.

В настоящее время известно, что вода в виде пара в глубоких частях гидросферы не существует. Вскипание высокотемпературных вод, сопровождающееся парообразованием и дегазацией, происходит лишь в приповерхностных условиях при снижении давления и сохранении высокой температуры. При этом компоненты вещественного состава гидротерм перераспределяются между паровой и жидкой фазами. В жидкой фазе возрастает концентрация солей. Конденсат пара имеет низкую минерализацию и HCO_3-Na или SO_4-Na состав. При падении давления, связанном с глубинными разломами, дегазация может происходить в глубоких горизонтах, газообразная часть флюида перемещается в верхние части разреза, а жидкая (концентрированная) часть может вообще не достичь поверхности.

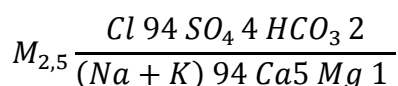
Для Камчатки установлено семь разновидностей термальных вод разломных зон, относящихся к единому генетическому типу с различной долей эндогенной составляющей. Основными являются так называемые перегретые хлоридно-натриевые термы. Эти воды обычно выходят на поверхность в виде гейзеров или высокодебитных источников. Их температура на глубине нескольких сотен метров достигает до $350^{\circ}C$, состав хлоридно-натриевый (содержание $NaCl$ до 95-98 экв.-%), минерализация не более $2-5 \text{ г/дм}^3$. В газах преобладают азот и углекислый газ, присутствуют сероводород, водород и углеводородные газы. Характерны высокие концентрации $Si, B, K, Li, Cs, Rb, As, Sb$ и др.

Примером хлоридно-натриевых терм могут служить воды источников Вайракей (Новая Зеландия) и Паужетские источники (Камчатка). Первые имеют формулу:



Их температура на выходе всегда больше $100^{\circ}C$, значения рН составляют 7,8-8,6. Содержание микрокомпонентов (мг/дм^3): F^- – до 6, H_2SiO_3 – до 502, HBO_2^- – до 156, Li^+ – до 12,2.

Паужетские термы, при аналогичных значениях температуры, рН, и ионного состава, характеризуются меньшей минерализацией:



Содержание микрокомпонентов (мг/дм^3) F^- – 0,9; H_2SiO_3 – 204; HBO_2^- – 127.

При движении перегретых вод к поверхности Земли они вскипают и дегазируются с последующей конденсацией отделившегося пара. Одновременно они разбавляются водами

инфильтрационно-атмосферного генезиса, взаимодействуют с породами и пр. В результате возникают разновидности рассматриваемого генетического типа вод: горячие (с температурой около 70°C) хлоридно-натриевые воды повышенной минерализации и с большим содержанием CO_2 , горячие и теплые сульфатно-гидрокарбонатно-кальциево-натриевые воды с преобладанием азота в газах, аммонийно-гидрокарбонатные и аммонийно-сульфатные воды низкой минерализации и т.д. При этом «основной» тип гидротерм, имеющий максимальное содержание эндогенной компоненты (перегретые хлоридно-натриевые воды) разгружаются по осевым зонам тектонических нарушений. Для флангов термальных полей характерны гидрокарбонатные растворы, с широкими вариациями состава: гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные, гидрокарбонатно-сульфатные и т.д. Состав растворов обусловлен температурным режимом, литологией вмещающих пород, вкладом эндогенных и экзогенных составляющих. Принципиальная схема формирования терм разного состава дана на рис. 5.8

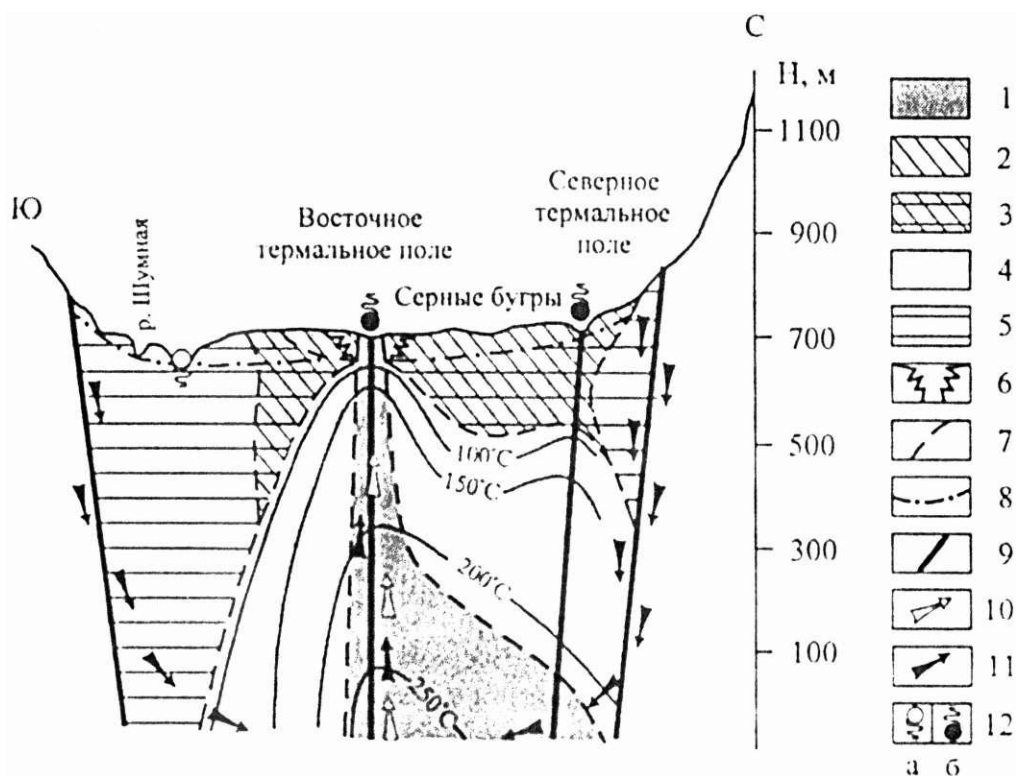


Рис. 5.8 Модель-схема гидрохимической зональности гидротермальной системы кальдеры Узон. Нижняя часть схемы гипотетична из-за недостаточности данных. [Карпов, 2005]

Условные обозначения: 1 – растворы хлоридно-натриевого состава; 2 – сульфатные воды; 3 – воды сульфатно-хлоридно-бикарбонатного состава; 4 – хлоридно-гидрокарбонатные растворы; 5 – пресные инфильтрационные воды; 6 – зона ртутно-сурьмяно-мышьякового оруденения; 7 – граница зон разных гидрохимических типов вод; 8 – уровень грунтовых вод; 9 – разломы; 10 – пути инфильтрации смешанных вод; 11 – пути инфильтрации вадозных вод; 12 – источники: а – газлирующие холодные углекислые, б – термальные.

В качестве компонентов-индикаторов, свидетельствующих о глубинном генезисе термальных вод областей активного вулканизма и разломных зон, служат резко повышенные содержания бора, а также лития, рубидия, цезия. Отмечается высокое значение отношения B/Cl , на два и более порядков превышающее величину его в подземных водах других генетических типов и океанической воде. Характерна стабильность значений этого показателя в термальных водах этого типа в различных регионах земного шара.

Воды вулканического происхождения (гидротермы) в целом отличаются очень сложным и разнообразным составом, поскольку их формирование связано с эндогенными и экзогенными факторами: участием некоторого количества глубинных флюидов, большим количеством агрессивных газов (HCl , SO_2+SO_3 , H_2S и др.), действием высоких температур – с одной стороны, а с другой – со смешением с инфильтрационными и седиментогенными водами и взаимодействием с вмещающими породами.

5.3 Принципы определения генетических типов подземных вод

Подводя итог характеристике основных генетических типов природных вод, следует отметить, что их диагностика обычно достаточно сложна и не всегда однозначна.

Определение относительной доли растворов разных генетических типов в изучаемых пластовых водах опирается на ряд критериев, из которых главное значение имеют:

- а) изотопный состав молекул воды;
- б) изотопный состав растворенных газов, некоторых ионов (прежде всего, серы) и органических компонентов;
- в) общая минерализация растворов и концентрации растворенных веществ;
- г) характерные соотношения ионов;
- д) содержание микрокомпонентов;
- е) условия залегания и пространственные соотношения различных видов растворов, различающихся по химическому и изотопному составу.

Определение происхождения (генетического типа) природных растворов может иметь не только научное, но и важное практическое значение. Так, для оценки перспектив использования подземных рассолов в качестве химического сырья для извлечения некоторых элементов необходимо определить, являются эти рассолы результатом растворения соленосных толщ, или результатом подземного концентрирования (седиментогенные рассолы). В первом случае рассолы содержат практически только $NaCl$ и не могут быть использованы в качестве сырья на бром, йод, редкие щелочи и др. ценные компоненты.

Также для нефтепоисковых целей важно знать гидрокарбонатно-натриевые воды являются глубинными инверсионными или имеют инфильтрационное происхождение.

Считается, что наиболее надежно вопрос происхождения природных водных растворов решается методами изотопных исследований. Однако он малодоступен и не может быть использован в массовых определениях.

Поэтому при диагностике подземных вод обычно используют анализ соотношения минерализации, содержание и соотношения макрокомпонентов и микрокомпонентов. Кроме того, используют значения так называемых *генетических коэффициентов*.

Ряд исследователей (Сулин В.А. (1946), Виноградов А.П. (1948) и Уайт Д.Е. (1957)) обратили внимание на важное генетическое значение некоторых соотношений геохимически сходных компонентов природных вод. Теоретическим обоснованием метода анализа генетических коэффициентов является то, что в процессе литогенеза первичное соотношение многих растворенных компонентов значительно нарушается (осаждение, сорбция, поглощение организмами, испарение, конденсация), что отражает «историю» изменения растворов.

Обычно используются наиболее информативные коэффициенты, предложенные вышеуказанными исследователями: $r Na/r Cl$; Cl/Br ; B/Cl ; NH_4/Cl . Можно использовать также отношение B/Br , предложенное Т.А. Киреевой (2009). Данные коэффициенты выбраны также потому, что они могут быть использованы при массовых определениях химического состава подземных вод, т.к. включают компоненты, определяемые в большинстве химических анализов.

Необходимо напомнить некоторые особенности накопления используемых компонентов в разных типах подземных вод и известные (по литературным данным) изменения величин выбранных коэффициентов.

Отношение $r Na/r Cl$ - данный коэффициент используется для определения степени метаморфизма подземных вод. Так, если в морской воде это отношение равно 0,85, то в процессе катагенного концентрирования растворов, сопровождающимся уменьшением доли натрия, за счет увеличения относительного количества кальция, оно будет уменьшаться. Этот процесс отражает как ионный обмен магния на кальций (доломитизация карбонатного материала) так и накопление хлоридов кальция, имеющих значительно большую растворимость, чем хлорид натрия. В природных рассолах, в которых кальций становится первым преобладающим катионом, отношение $r Na/r Cl$ уменьшается иногда до 0,1-0,2, притом, что обычные значения для рассолов с минерализацией 200-300 г/дм³ составляют 0,5-0,6. В глубинных гидрокарбонатно-натриевых (инверсионных) водах это отношение

увеличивается до 1,5-2,0, вследствие уменьшения относительной доли хлор-ионов и увеличения относительного содержания гидрокарбонат-ионов.

В гидротермах областей современного вулканизма $r Na/r Cl$ чаще превышает 1, однако, по мере приближения к вулканам, оно уменьшается и в кратерных озерах доходит до 0,3-0,1. Происходит это также как и в рассолах, за счет уменьшения доли натрия, но в этом случае не за счет увеличения доли кальция в растворе, а за счет появления в водах больших количеств катионов Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , H^+ .

В рассолах растворения соленосных отложений $r Na/r Cl$ очень близко к 1, что отражает стехиометрическое отношение Na и Cl в галите.

Отношение Cl/Br используется для определения генезиса и степени метаморфизма подземных рассолов. Применение этого коэффициента основано на том, что концентрирование морской воды сопровождается постоянным ростом концентрации брома, продолжающимся и после садки галита, потому что бромид натрия ($NaBr$) имеет большую величину растворимости, чем хлорид натрия ($NaCl$) (905 и 360 г/дм³ соответственно). Этот позволило предложить использовать величину отношения Cl/Br , для определения генезиса и степени метаморфизма подземных вод. В океанической воде этот коэффициент равен 293-300. Вследствие более высокой растворимости природных бромидов, чем хлоридов, после садки галита бром продолжает накапливаться в солеродных бассейнах. С другой стороны, рассолы, образовавшиеся в результате растворения галоидных толщ, обеднены бромом, т.к. бром практически не соосаждается с хлоридами. Поэтому, в метаморфизованных водах, в которых растет относительная доля брома, по отношению к хлору, Cl/Br коэффициент меньше, чем для морской воды (до 80-100). В опресненных водах и в водах, образовавшихся при растворении галита, величина Cl/Br возрастает до 2000. В водах вулканических горячих источников и в конденсатах вулканических паров это отношение составляет в среднем 500-1000 (до 10000). В кратерных хлоридных рассолах с минерализацией 70-100 г/дм³ оно также увеличено до 1000-2000. Это связано с тем, что в вулканических водах бром практически отсутствует. В литературе также используется бром-хлорный коэффициент – $Br 10^3/Cl$.

Отношение B/Cl . Уайт Д.Е. (1963), а также С. Девис, и Р. де Уист (1970) считали, что по концентрации бора можно судить об источнике воды. Действительно, эмпирически было установлено, что это отношение B/Cl достаточно сильно различается в разных генетических типах вод. В океанских и поверхностных водах, подверженных сильному испарению, отношение B/Cl около 0,0002. В рассолах осадочной оболочки B/Cl отношение составляет 0,001-0,0001 и обычно повышается в гидрокарбонатно-натриевых (инверсионных) водах и в водах грязевых вулканов до 0,005-0,01. В гидротермах областей современного вулканизма это отношение в среднем составляет 0,01-0,2. Это связано с тем, что вулканических водах

резко возрастает относительное содержание бора, имеющего, по-видимому, эндогенное происхождение.

Отношение NH_4/Cl . Почти весь аммоний в природных водах генетически связан с *ОВ*. В водах нефтяных месторождений он, вероятно, в значительной части образуется за счет азотсодержащих компонентов нефтей. Он может накапливаться и за счет азота автохтонных органических веществ. В подземных водах наибольшие концентрации NH_4^+ наблюдаются в рассольных водах нефтеносных отложений, превышая 100 мг/дм^3 , иногда достигает 1 г/дм^3 и даже более.

Кроме того, в заметных количествах (до $10\text{-}15 \text{ мг/дм}^3$) аммоний присутствует в высокотемпературных термальных водах. В паровых струях кипящих источников, связанных с современной вулканической деятельностью, его содержание может достигать $500\text{-}750 \text{ мг/дм}^3$ (Южно-Камбальное термальное поле, Камчатка). Присутствие его в данных гидротермах невозможно объяснить связью с органическим веществом и, вероятно, связано с абиогенным глубинным синтезом аммиака.

В рассолах осадочной оболочки отношение NH_4/Cl составляет $0,0005\text{-}0,001$, несмотря на то, что абсолютные содержания аммония в этих рассолах максимальны для природных вод. Гидротермы очагов современного вулканизма имеют в сотни раз более высокое отношение NH_4/Cl ($0,05\text{-}2,0$), хотя абсолютные содержания иона аммония в них почти одинаковы. Также велико относительное содержание аммония и в конденсатах вулканических газов (NH_4/Cl до $0,4$), а в некоторых фумарольных газах Камчатки ион аммония является преобладающим в катионном составе.

Следовательно, резкое увеличение относительной доли аммония в подземных водах свидетельствует о поступлении эндогенных газов.

Отношение B/Br Общеизвестным является использование генетических коэффициентов с отнесением содержания компонента к содержанию хлора (см. выше), что представляется не совсем верным с методической точки зрения. Дело в том, что хлор является не только основным «седиментогенным» элементом, но также и одним из «эндогенных» компонентов. Так, в перегретых хлоридно-натриевых термах областей активного вулканизма, представляющих собой почти 100% раствор $NaCl$, и являющихся, по-видимому, большей частью эндогенным флюидом, отделяющимся при остывании и кристаллизации магматических расплавов в глубинных частях земной коры, часть хлора должна иметь эндогенное происхождение. Таким образом, Cl в значительных количествах может поступать в пластовые воды с эндогенными флюидами, что неизбежно будет «размывать» коэффициенты, в которых используется отношение «элемент/хлор».

Поэтому Киреевой Т.А. [Киреева, 2009] было предложено использовать B/Br отношение для определения генезиса глубоких вод. Основой для этого послужили особенности гидрохимии этих элементов.

Оба эти элемента постоянно присутствуют в океанических водах, в достаточно постоянных количествах: среднее содержание брома составляет около 65 мг/дм^3 , среднее содержание бора колеблется в пределах $5-12 \text{ мг/дм}^3$. Поэтому для океанических вод этот показатель достаточно постоянен и равен $0,08 - 0,19$.

Однако условия накопления этих элементов в подземных водах существенно различаются. Анализ рассчитанных значений B/Br коэффициента для природных вод различного состава, возраста и структурной принадлежности показал, что по значениям коэффициента B/Br исследованные воды можно разделить на две группы [Киреева, 2015]

Одна группа представляет собой рассолы древних платформ, для которых значения коэффициента B/Br практически соответствуют таковому для океанической воды и составляют $0,02-0,13$. При этом, общая минерализация рассолов может достигать $300 - 460 \text{ г/дм}^3$, что свидетельствует о том, что B/Br отношение незначительно изменяется в процессе метаморфизма подземных вод.

Другую группу составляют термальные воды тектонически активных областей альпийской складчатости, гидротермы областей современного вулканизма и глубинные гидрокарбонатно-натриевые (инверсионные) воды. В этих водах отношение B/Br возрастает до $9,4 - 45,4$ при значениях общей минерализации вод не превышающей 35 г/дм^3 .

Относительное, по сравнению с бромом увеличение содержания бора в высокотемпературных водах связано с особенностями его гидрохимии, заключающимися в следующем: а) при повышении температуры растворимости боратов резко увеличивается, по сравнению с хлоридами и бромидами; б) при испарении растворов в паровую фазу интенсивнее переходят соединения бора, по сравнению с бромидами и хлоридами; в) при воздействии высокотемпературных вод и пара на вмещающие породы из них происходит эффективная отгонка бора.

Таким образом, резкое увеличение отношения B/Br в водах по сравнению с его «морским» значением будет свидетельствовать о поступлении в водоносные горизонты высокотемпературных газопаровых флюидов.

Основные характерные значения минерализации, компонентного состава и величин некоторых генетических коэффициентов для основных генетических типов вод представлены в табл. 5.2

Таблица 5.2 Соотношение компонентов в основных генетических типах подземных вод и океанической воде

Генетический тип воды/содержание компонентов, мг/л	Br ⁻	HBO ₂ ⁻	Γ	NH ₄ ⁼	H ₄ SiO ₄ коллоид	rNa/rCl	B/Br	Cl/Br	M, г/дм ³	Преобладающие ионы
Инфильтрационные воды	нет	нет	нет	нет	3,0	>1			<0,5-1,0	HCO ₃ (SO ₄)-Ca(Na) ₂
Океаническая вода	65	2-10	0,05	нет	3,0	0,85-0,88	0,1-0,19	293-300	35	Cl-Na-Mg
Гидротермы (хлоридно-натриевые термы)	0,3-3,0	150-250	следы	5-10	250-500	~ 1,0	>1 до 20-50	>>300	2-5	Cl-Na
Рассолы инфильтрационные	~100	~ 20	-	100	-	~1,0		>>300 (~1000)	260-330	Cl-Na
Рассолы седиментогенные	n100-n1000	n10-n100	n-n10	n-n100	n10	<0,8	0,02-0,13	<300, до 80-100	50-600	Cl-Na-Ca
Гидрокарбонатно-натриевые (инверсионные) воды	20-50	B~Br	n-n10	n10	5-100 (~30-50)	>1	0,5-0,8 до 1-2,5	<300 (~100)	5-35	HCO ₃ - Cl-Na

5.4 Классификации подземных вод по химическому составу

Целью химической классификации служит систематизация гидрогеохимического материала для выяснения условий формирования химического состава природных вод и решения вопроса о возможности их практического использования.

Для того чтобы химическая классификация позволяла судить о формировании вод, она должна удовлетворять двум основным требованиям: 1) учитывать все наиболее важные составные части природного водного раствора, являющегося многокомпонентной системой, находящейся в сложном подвижном равновесии с горными породами, газами и живыми организмами; 2) классификационные единицы должны увязываться с конкретной природной обстановкой существования воды.

Сложность учета этих требований привела к тому, что, не смотря на большое число работ, посвященных этой теме, в настоящее время нет универсальной общепринятой классификации природных вод. Трудность создания универсальной классификации обусловлена, прежде всего, тем, что при большом числе компонентов и разнообразии их фазового состояния классификационные единицы должны выделяться с учетом многих самых различных признаков.

В отсутствие единой универсальной классификации тем ни менее существует множество схем, которые с тем или иным успехом используются применительно к отдельным группам природных вод и дают возможность расшифровывать их происхождение, а также удовлетворять запросы практики. Авторами наиболее известных классификаций являются виднейшие ученые, работавшие в области гидрогеохимии: О.А. Алекин, М.Г. Валяшко, В.И. Вернадский, В.В. Иванов, А.М. Овчинников, К.Е. Питьева, В.С. Самарина, В.А. Сулин и др.

Все разработанные классификации можно разделить на две крупные группы: «чисто химические» и с «элементами генетической основы».

К первой группе относятся классификации, базирующиеся на принципе «преобладающих ионов», для которых основным классификационным признаком является фактическое содержание компонентов состава без какой-либо генетической интерпретации.

Примером может служить систематизация химического состава воды, с использованием формулы Курлова. Сюда же можно отнести деление вод по минерализации, в соответствии с ГОСТом.

Ко второй группе относятся классификации, в соответствии с которыми типы химического состава выделяются не по фактическому преобладанию ионов, а по значениям специально вычисленных (генетических) коэффициентов – соотношениям ионов в %-экв.

форме. Примером является классификация В.А. Сулина (1941) для нефтяных вод, в основу которой была положена идея о возможности определения происхождения и обстановки существования воды по ее химическому составу. В.А. Сулин полагал, что химический состав вод определяется условиями их формирования в определенной природной обстановке, которых на земле можно выделить три – континентальную (поверхностную), морскую и подземную. По этой классификации природные воды разделяются на четыре генетических типа по характерным соотношениям между главными ионами: гидрокарбонатно-натриевый (ГКН), сульфатно-натриевый (СН), хлоридно-кальциевый (ХК) и хлоридно-магниевый (ХМ). В.А. Сулин назвал эти типы «генетическими» потому, что они приблизительно отвечают основным природным обстановкам их формирования и нахождения в недрах. Типы в свою очередь подразделяются на группы и подгруппы по признаку преобладания того или иного аниона или катиона. В основу классификации положены три основных коэффициента (в %-экв.):

$$r Na/r Cl; (r Na-r Cl)/r SO_4; (r Cl-r Na)/r Mg$$

В соответствие с этой классификацией наименования четырех основных химических типов воды не соответствуют фактическому химическому составу. Так, к *ГКН* типу относятся воды с увеличенным, но не преобладающим содержанием гидрокарбонат-иона, к *СН* типу могут относиться воды с преобладанием хлора в анионном комплексе.

К *СН* и *ГКН* химическим типам относятся воды со значениями коэффициента $(r Na-r Cl)/r SO_4$ соответственно меньше или больше единицы. Содержание натрия в этих водах превышает содержание хлора, что допускает возможность формирования сульфатных или гидрокарбонатных соединений натрия. Считается, что эти воды свойственны водам континентального генезиса. *ХМ* и *ХК* типы характеризуются соответственно меньшими или большими единицы значениями коэффициента $(r Cl-r Na)/r Mg$, при этом считается, что наличие в составе хлорида магния, специфической соли «морской» обстановки, свидетельствует о морском генезисе раствора. Увеличение свыше единицы коэффициентов $(r Cl-r Na)/r Mg$ и одновременное уменьшение коэффициента $r Na/r Cl$ до значений менее единицы свидетельствует о накоплении в водах хлорида кальция – специфической соли, свойственной глубоким метаморфизованным водам, в частности водам нефтяных месторождений. Таким образом, определенное сочетание величин «генетических» коэффициентов В.А. Сулина позволяет выделить воды континентального происхождения и неглубокого залегания (*ГКН* и *СН* типы), воды молодых морских отложений (*ХМ* тип) и глубинные *ХК* воды. Соотношения генетических коэффициентов и соответствующие типы воды по классификации В.А Сулина приведены в табл. 5.3

Таблица 5.3 Выделение генетических типов природных вод по классификации В.А. Сулина

Тип воды	$r Na/r Cl$	$(rNa-rCl)/rSO_4$	$(rCl-rNa)/rMg$
Гидрокарбонатно-натриевый (ГКН)	>1	>1	-
Сульфатно-натриевый (СН)	>1	<1	-
Хлоридно-магниевый (ХМ)	<1	-	<1
Хлоридно-кальциевый (ХК)	<1	-	>1

В.А. Сулиным разработана также графическая диаграмма, позволяющая учесть и множество дополнительных подтипов воды, однако в настоящее время она мало используется.

Эта классификация получила признание геологов-нефтяников и постоянно используется до настоящего времени, т.к. она позволяет достаточно достоверно восстановить историю формирования природных растворов (прежде всего, глубоких вод) по их химическому составу. Вместе с тем, в настоящее время установлено, что к гидрокарбонатно-натриевому типу относятся не только воды поверхностного формирования, как полагал В.А. Сулин, но и глубинные щелочные (инверсионные) воды.

К этому же типу генетических классификаций можно отнести способ подразделения рассолов, предложенный И.К. Зайцевым и учитывающий растворимость отдельных солевых комбинаций, сменяющих друг друга по мере роста концентрации рассолов. По И.К. Зайцеву, рассолы разделяются на пять подгрупп: очень слабые рассолы отвечают первой стадии сгущения океанической воды, когда из неё начинает выпадать двойная кальциево-магниевая соль (доломит); слабые рассолы, верхний предел которых примерно соответствует садке гипса; крепкие рассолы отвечают стадии сгущения, когда происходит садка галита; весьма крепкие рассолы характеризуются такой степенью сгущения, когда садится карналит.

К промежуточной группе относится классификация О.А. Алекина, разработанная для природных вод и применяемая к подземным. Согласно этой классификации вода относится к определенному классу или группе в соответствие с преобладающим катионом или анионом, а далее по коэффициентам – к одному из четырех генетических типов (I-IV) (рис. 5.9)

Воды делятся на три класса по преобладающему аниону: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Внутри каждого класса выделяются группы по преобладающему катиону – кальциевые, магниевые и хлоридные.

В свою очередь группа делится на три типа по характерным соотношениям между ионами. Типы характеризуются следующими соотношениями

$$I \text{ тип: } HCO_3^- > (r Ca^{2+} + r Mg^{2+})$$

II тип: $rHCO_3^- < (rCa^{2+} + rMg^{2+}) < (rHCO_3^- + rSO_4^{2-})$

III тип: $(rHCO_3^- + rSO_4^{2-}) < (rCa^{2+} + rMg^{2+})$

IV тип: характеризуется отсутствием HCO_3^- – воды этого типа кислые и наблюдаются лишь в кальциевых и магниевых группах сульфатного и хлоридного классов, где отсутствует I тип.

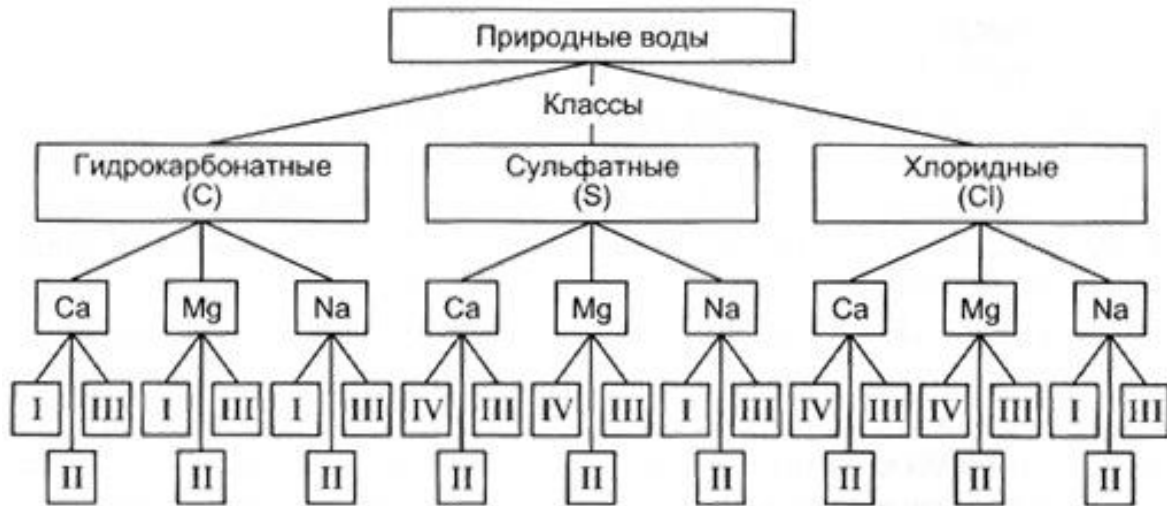


Рис. 5.9 Схема разделения природных вод, согласно классификации О.А. Алекина

На эту классификацию похожа схема, предложенная Валяшко М.Г. и Курнаковым Н.С, в соответствии с которой также выделяется три типа природных вод: карбонатный, сульфатный и хлоридный, в пределах которых выделяются подтипы по соотношениям основных катионов. Так, например, сульфатный тип подразделяется на сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый подтипы.

Кроме этих, существуют классификации вод с учетом газового состава и обстановок формирования (А.М. Овчинников), бальнеологических компонентов (В.А. Александров, В.В. Иванов, Г.А. Невраев) и многие другие.