

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

В. А. Бычинский, Н. Г. Коновалова

ГИДРОГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие

Часть 1



УДК 556.3:553.98
ББК 26.22
Б95

Печатается по решению ученого совета геологического факультета
Иркутского государственного университета

Рецензенты:

д-р геол.-минерал. наук, профессор *В. П. Исаев*,
канд. геол.-минерал. наук, вед. науч. сотр. *С. И. Дриль*

Бычинский В. А.

Б95

Гидрогеология нефти и газа : учеб. пособие. Ч. 1 / В. А. Бычинский, Н. Г. Коновалова. – Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008. – 221 с.

ISBN 978-5-9624-0316-8

Дисциплина «Гидрогеология нефти и газа» читается студентам 4-го курса специальности 02030565 «Геология и геохимия горючих ископаемых» и студентам направления 02030062 «Геология», получающим профилизацию «Геология и геохимия нефти и газа». Для специальности 13030465 «Геология нефти и газа» курс называется «Гидрогеология», читается на 4-м курсе. По содержанию эти дисциплины не имеют существенных различий. Поэтому учебное пособие «Гидрогеология нефти и газа» может быть использовано в учебном процессе студентами «нефтяного» профиля очного и заочного отделений всех специальностей геологического факультета.

Работа выполнена при поддержке программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (проект НОЦ-017 «Байкал») и «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)» (проект РНП.2.2.1.1.7334)

УДК 556.3:553.98
ББК 26.22

ISBN 978-5-9624-0316-8

© Бычинский В. А., Коновалова Н. Г., 2008
© ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Воды и водные растворы в литосфере	8
1.1. Общие сведения о гидросфере	8
1.2. Происхождение гидросферы	10
1.3. Гидрогеологические структуры	12
1.4. Гидрогеологическая стадийность развития нефтегазоносных бассейнов	15
1.5. Формы существования подземных вод и условия их распределения	17
<i>Вопросы к главе 1.....</i>	<i>44</i>
2. Основы гидрогеохимии	45
2.1. Структура воды	45
2.2. Химические и физические свойства природных вод	48
2.3. Состав подземных вод	53
2.4. Формы изображения химического состава вод	73
<i>Вопросы к главе 2</i>	<i>79</i>
3. Формирование подземного стока	80
3.1. Подземный сток в моря и его роль в формировании их водного и солевого балансов	84
3.2. Прогнозная оценка возможных изменений стока подземных вод под влиянием климатических изменений и деятельности человека	98
3.3. Геохимическая характеристика состава подземных вод	102
3.4. Формирование химического состава подземных вод	107
3.5. Соотношение состава подземных вод и горных пород.....	127
3.6. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода	130
<i>Вопросы к главе 3.....</i>	<i>134</i>
4. Гидрогеотермия	135
<i>Вопросы к главе 4.....</i>	<i>146</i>

5. Формирование газовых гидратов	147
5.1. Историческая часть	148
5.2. Газовые гидраты и их свойства	159
5.3. Условия формирования гидратов метана и экспериментальные значения равновесных параметров гидратов природных газов	165
5.4. Газогидраты в осадках Байкальской впадины	168
<i>Вопросы к главе 5</i>	<i>177</i>
6. Физико-химическое моделирование гидрогеологических процессов.....	178
6.1. Физико-химические равновесия в природных водах	181
6.2. Формы нахождения химических элементов в подземных водах	184
6.3. Термодинамическое моделирование процессов формирования подземных вод.....	189
6.4. Направленность процессов взаимодействия воды и породы	194
6.5. История развития методов термодинамического моделирования	196
6.6. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий	201
6.7. Моделирование гидрогеологических процессов методом минимизации энергии Гиббса	212
<i>Вопросы к главе 6</i>	<i>217</i>
 Литература	 218

Введение

Гидрогеология нефти и газа изучает подземные воды литосферы, их влияние на формирование, миграцию, аккумуляцию и разрушение залежей углеводородов. Изучение подземных вод месторождений нефти и газа началось одновременно с геологическим изучением этих месторождений. Большинство залежей нефти, газа и газоконденсата расположены в пределах осадочного чехла, в глубоких горизонтах земной коры (1–3 км и более), поэтому часто гидрогеологию нефтегазовых месторождений называют гидрогеологией осадочных отложений. Исследователи обычно подчеркивают, что это гидрогеология «глубинная» или «глубоких структур земной коры».

Нефтегазовая гидрогеология состоит из нескольких традиционных разделов: происхождение и эволюция подземных вод, гидрогеохимия, гидрогеодинамика, гидрогеотермия, палеогидрогеология, гидрогеологические факторы формирования и разрушения залежей углеводородов, нефтегазопромысловая, экологическая гидрогеология и инженерная гидрогеология. Кроме этих разделов, в настоящее время интенсивно развиваются новые направления гидрогеологии: изучение газогидратов и физико-химическое моделирование гидрогеологических процессов. Больше всего исследований посвящено гидрогеохимии подземных вод и гидрогеодинамике.

Предмет «Гидрогеология нефти и газа» тесно связан с общей геологией, геохимией, структурной геологией, минералогией, петрографией, стратиграфией, литологией и многими другими геологическими дисциплинами. Приступая к освоению гидрогеологии нефтегазовых месторождений, студент должен знать общую гидрогеологию, геологию и геохимию нефти и газа. Сложность освоения этого предмета заключается в том, что студент должен освоить максимальное количество геологических предметов.

Первыми исследователями подземных вод нефтегазовых месторождений были в Америке – Т. Хант, в России – А. И. Потылицын, К. В. Харичков, Д. В. Голубятников и др. Долгое время основным содержанием гидрогеологии нефти и газа было изуче-

ние химических свойств вод (Ч. Палмер, Ш. Роджерс, И. Н. Стрижов, Н. И. Андрусов, А. Лэйн, В. А. Сулин). Преобладание в гидрогеологии гидрохимического направления было вызвано недостатком информации по напорам, температурам и газовому составу подземных вод. Исключением была Терско-Сунженская (Грозненская) нефтеносная область, где были благоприятные гидрогеологические условия для изучения. И. Н. Стрижов рассматривал воды нефтяных месторождений этой области с точки зрения общего геологического строения и гидрогеологических условий, а затем Н. Т. Линдтропу удалось показать приуроченность местных нефтяных залежей к инфильтрационной (артезианской) водонапорной системе. Терско-Дагестанская нефтеносная провинция была первой, по которой была издана региональная гидрогеологическая монография (Сухарев, 1947). Большой вклад в развитие нефтяной гидрогеологии внесли ученые Азербайджана М. В. Абрамович, Ш. Ф. Мехтиев, Б. И. Султанов и др. Большое значение имели работы Е. К. Игнатовича, рассматривавшего воды нефтегазовых месторождений с общегидрогеологических позиций.

С увеличением геологоразведочных и буровых работ на нефть и газ постепенно накапливался фактический материал (данные по температурам, давлениям, газам и нефтям глубоких горизонтов). Развитие гидрогеологии в этот период связано с именами М. А. Гатальского, А. М. Овчинникова, В. Н. Корценштейна, А. И. Силина-Бекчурина, Г. М. Сухарева и др.

В последующие годы опубликованы работы по Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Кротова, 1956), Центральному Предкавказью (Корценштейн, 1960), Восточному Предкавказью (Киссин, 1964), Западной Сибири (Торгованова и др., 1960; Маврицкий, 1962), Прикаспию (Якуцени, 1961), Западному Узбекистану и Восточной Туркмении (Корценштейн, 1964; Ходжакулиев, 1966), Западной Туркмении (Колодий, 1969).

Большой вклад в развитие нефтегазовой гидрогеологии внесли Г. М. Сухарев, В. Н. Корценштейн, В. П. Савченко, М. Е. Альтовский, М. А. Гатальский, А. А. Карцев, С. Б. Вагин, М. И. Суббота, Л. М. Зорькин, Л. Н. Капченко, А. Коллинз, А. С. Зингер, В. М. Швец, Е. А. Барс, А. Р. Ахундова, Ю. П. Гаттенбергер, А. М. Никанорова, Л. Кейз, Э. Ч. Дальберг, А. Е. Гуревич, М. С. Крайчик, Н. Б. Батыгина, Н. А. Климанова, В. И. Дюнин, В. И. Корзун, С. Л. Шварцев и др.

Более полное описание развития теоретической и прикладной гидрогеологии можно прочитать в учебниках: «Основы гидрогеологии» (Всеволожский, 2007), «Общая гидрогеология» (Климентов, Богданов, 1977), «Нефтегазовая гидрогеология» (Карцев и др., 1992); в монографиях: «Подземные воды земной коры и геологические процессы» (Зверев, 2006), «Гидрогеохимия зоны гипергенеза» (Шварцев, 1998), «Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты» (Крайнов, Рыженко, Швец, 2004) и в других обобщающих работах по различным разделам гидрогеологии.

1. ВОДЫ И ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В ЛИТОСФЕРЕ

1.1. Общие сведения о гидросфере

Масса гидросферы (Монин, 1978) составляет $1,46 \cdot 10^6$ трлн т жидкой воды и льда (по М. И. Львовичу – $1,644 \cdot 10^9$ трлн т), это в 275 раз больше массы атмосферы, но составляет лишь 1/4000 долю массы всей Земли. Около 94 % массы гидросферы составляют соленые воды Мирового океана, из 6 % гидросферы три четверти приходится на подземные воды (по А. С. Монину) и четверть – на ледники Антарктиды и Гренландии. На остальные ледники и озера приходится очень малая доля массы гидросферы.

По данным Зверева (Зверев, 2006), общее количество всех типов природных вод, содержащихся в земной коре, находится в пределах $0,67-0,79 \cdot 10^{24}$ г ($0,67-0,79 \cdot 10^9$ трлн т), т. е. несколько больше половины массы поверхностной гидросферы. Всего в осадочной оболочке земной коры в настоящее время содержится $2,854 \cdot 10^{23}$ г ($2,854 \cdot 10^7$ трлн т) воды.

Мировой океан покрывает 70,8 % поверхности земного шара и имеет среднюю глубину 3795 м. Окаймляющая континенты мелководная зона океанов с глубинами до 200 м (материковая отмель, или шельф) занимает 7,6 % площади Мирового океана. Материковый склон с глубинами 200–3000 м занимает 15,2 % площади океана. Ложе океана (абиссаль) с глубинами более 3 км занимает 77,1 % площади океана. Половина ложа океана имеет глубины 4–5 км, а глубины более 6 км (глубоководные желобы, так называемая ультраабиссаль) составляют менее 1 % площади океана. Наибольшая глубина Мирового океана обнаружена экспедицией Института океанологии АН СССР на научно-исследовательском судне «Витязь». Она находится в Марианском желобе и равняется 11 034 м.

Мировой океан условно делят на четыре части: Тихий океан (52,8 % массы и 49,8 % площади Мирового океана, средняя глубина 4028 м), Атлантический океан (24,7 % массы и 25,9 % площади, средняя глубина 3627 м), Индийский океан (21,3 % массы и

20,7 % площади, средняя глубина 3897 м) и Северный Ледовитый океан (1,2 % массы и 3,6 % площади, средняя глубина 1296 м). Здесь к океанам отнесены соответствующие секторы Антарктики, а также прибрежные моря, составляющие в сумме 3 % массы и 10 % площади Мирового океана. Средиземное, Черное и Каспийское моря условно отнесены к Атлантическому океану.

С гидродинамической точки зрения целесообразно дальнейшее деление океанических впадин на котловины (Монин, 1978), разделяемые подводными хребтами (прежде всего срединно-океаническими), которые образуют непрерывную глобальную цепь длиной около 60 тыс. км и занимают около трети площади океанов. Эти хребты возвышаются над дном котловин на 3–4 км и нарушают непрерывность глубинной циркуляции океанических вод.

В водах океана растворено в среднем 3,472 % солей. Поскольку в растворе они распадаются на положительные и отрицательные ионы (называемые соответственно катионами и анионами), поэтому лучше указывать не солевой, а ионный состав морской воды. Главными катионами в ней являются Na^+ (1,076 %), Mg^{2+} (0,13 %), Ca^{2+} (0,041 %), K^+ (0,039 %) и Sr^{2+} (0,001 %). Главные анионы – Cl^- (1,935 %), SO_4^{2-} (0,27 %), HCO_3^- (0,014 %), Br^- (0,007 %) и CO_3^{2-} (в среднем 0,007 %) (Виноградов, 1967). Катионов немного больше, поэтому морская вода имеет слабощелочную реакцию. Ее принято характеризовать водородным показателем pH – взятым с обратным знаком десятичным логарифмом концентрации ионов водорода (H^+) в грамм-ионах на литр; для кислого раствора $\text{pH} < 7$, нейтрального $\text{pH} = 7$ и щелочного $\text{pH} > 7$. В морской воде pH обычно изменяется в пределах 7,5–8,5 (Виноградов, 1967).

В морской воде растворены газы, причем более свежие и более холодные воды поглощают больше газов. В верхнем слое океана при равновесии с атмосферой в 1 л воды содержится в среднем 50 мл CO_2 , 13 мл N_2 , 2–8 мл O_2 , 0,32 мл Ar и малые количества других благородных газов. Всего в океане при равновесии с атмосферой растворено 140 трлн т CO_2 – почти в 60 раз больше его содержания в атмосфере (2,6 трлн т), а растворенного кислорода – лишь 8 трлн т – в 130 раз меньше его содержания в атмосфере.

Содержание растворенной углекислоты – это главный фактор, определяющий pH морской воды. В океане оно поддерживается около одного и того же уровня благодаря равновесию между

нерастворимым карбонатом кальция, CaCO_3 , и растворимым бикарбонатом, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: при недостатке CO_2 «лишний» бикарбонат превращается в карбонат и выпадает в осадок, а при избытке CO_2 карбонат превращается в бикарбонат и растворяется. Второй из этих процессов всегда происходит в холодных водах океана на глубине в среднем более 4 км – на таких глубинах на дне не может образовываться карбонатных осадков. Первый же процесс, происходящий, например, в самых верхних слоях океана при поглощении CO_2 фотосинтезирующими зелеными водорослями, приводит к образованию на глубинах менее 4 км карбонатных осадков, т. е. к «захоронению» углерода, по А. П. Виноградову, происходящему в настоящее время со скоростью около 250 млн т углерода в год. Полное количество «захороненного» таким путем углерода оценивается в $5 \cdot 10^4$ трлн т.

1.2. Происхождение гидросферы

В настоящее время существуют различные гипотезы формирования гидросферы (Геологическая эволюция..., 2005, с. 161): 1) очень ранняя аккумуляция воды за счет интенсивной дегазации на начальном этапе геологической истории (Виноградов, 1967; Гаррелс, Макензи, 1974; Ронов, 1980); 2) равномерное пополнение воды в гидросфере при практически постоянной скорости дегазации (Rubey, 1951); 3) более сложное поступление воды из мантии, связанное с ее взаимодействием с горными породами и другими процессами (Сорохтин, 1974; Тимофеев и др., 1988); 4) конденсация воды на последних стадиях формирования планеты (Ферро-нский и др., 1975).

Ниже приведено наиболее общее описание генезиса гидросферы. Более подробное описание приведено в многочисленных публикациях (Пиннекер и др., 1980; Монин, 1978; Зверев, 2006; и др.). В момент формирования Земли из протопланетного облака все элементы ее будущей атмосферы и гидросферы находились в связанном виде в составе твердых веществ: вода – в гидроокислах, азот – в нитридах и, возможно, в нитратах, кислород – в окислах металлов, углерод – в графитах, карбидах и карбонатах. Бомбардировка поверхности Земли планетезималиями в то время могла

приводить к выделению летучих веществ, но вода, углекислый газ, «кислые дымы» и другие активные вещества должны были поглощаться раздробленными породами, поэтому первичная атмосфера на этом этапе состояла, по-видимому, лишь из небольших количеств азота, аммиака и инертных газов.

Дальнейшее наращивание атмосферы и образование гидросферы связаны с выплавками базальтов, водяного пара и газов из верхней мантии при вулканических процессах, развившихся уже в первые 0,5–1 млрд лет существования Земли в результате разогревания ее недр при гравитационном сжатии (включая формирование и рост уплотненного ядра) и за счет распада радиоактивных изотопов.

Совместный анализ изотопных и петрологохимических данных дал возможность заключить (Летников и др., 1977), что ранние этапы развития Земли характеризовались интенсивным выносом флюидов, в составе которых преобладали инертные газы и соединения углерода. Выделение воды в это время, судя по ее содержанию в атмосфере, было небольшим. По мнению Ф. А. Летникова (1985), лишь на рубеже архея и протерозоя началось более интенсивное выделение воды, связанное с окислением мантийного флюида при его взаимодействии с горными породами, продолжающееся до настоящего времени.

По мнению А. А. Маракушева и Л. Л. Перчука (1979), миграция мантийного флюида, представленного в основном восстановленными газами (H_2 , CO , CH_4), к поверхности Земли сопровождается их окислением, что в конечном итоге приводит к синтезу воды.

По-видимому, на раннем этапе развития Земли вода еще в пределах земной коры расходовалась в основном на гидратацию породообразующих минералов, пронизывая земную кору более или менее равномерно. В дальнейшем восходящие потоки мантийных флюидов все более локализовывались в ослабленных зонах – магматических телах и заложённых в протерозое глубинных разломах. На современном этапе развития Земли они, по-видимому, сосредоточены в основном в глобальной системе рифтов.

Оставшаяся после процессов гидратации в свободном состоянии вода поступала в атмосферу и, начиная с момента, когда температура земной поверхности понизилась до значений, меньших $100\text{ }^\circ\text{C}$, концентрировалась в палеоводоемах на поверхности Земли. Появление обособленных масс воды на поверхности пла-

неты послужило толчком для возникновения ее поверхностного, а затем и подземного круговоротов, а также к началу образования осадочных пород (Геологическая эволюция ..., т. 1, с. 161).

1.3. Гидрогеологические структуры

Подземные воды различаются по условиям происхождения, залегания и движения. Часто эти три фактора взаимосвязаны между собой, или, наоборот, не зависят друг от друга. Гидрогеологические структуры нефтегазоносных бассейнов подразделяют по тектоническим признакам, по условиям генерации углеводородов (УВ), по условиям нефтегазонакопления, по размерам, по морфологии скопления вод (форме их нахождения в литосфере), по условиям движения подземных вод, по генетическим признакам.

Гидрогеологический бассейн – это скопление подземных вод, приуроченное к крупным тектоническим элементам земной коры (рис. 1.3.1). Бассейны подразделяются на два класса (Зайцев, 1974): артезианские структуры и гидрогеологические массивы.

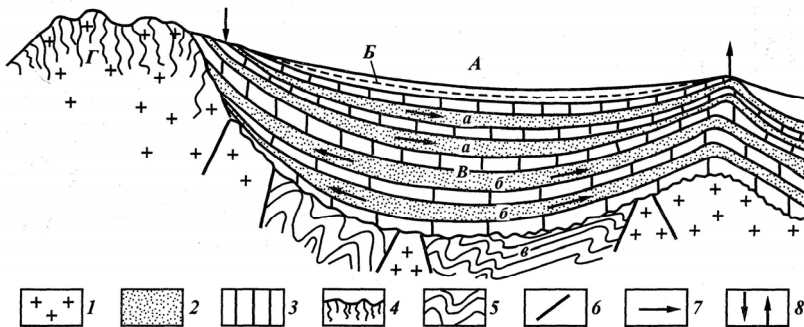


Рис. 1.3.1. Схема гидрогеологического бассейна (по Брагину Ю. И. и др., 2004): А – бассейн пластовых вод; Б – суббассейн грунтовых вод; В – бассейн напорных вод; Г – бассейн трещинных и жильно-трещинных вод; природные водонапорные системы: а – инфильтрационные, б – элизионные; в – ложе бассейна; 1 – магматические породы; 2 – породы-коллекторы; 3 – водоупоры; 4 – система трещин в магматических породах; 5 – метаморфические породы; 6 – тектонические нарушения; 7 – направление движения подземных вод; 8 – области соответственно питания и разгрузки

Артезианские структуры подразделяют на:

- 1) артезианские бассейны (различные впадины),
- 2) артезианские своды (антеклизы и своды),
- 3) адартезианские бассейны (близки к артезианским, но отличаются от них широким распространением пластово-трещинных и трещинно-жильных вод),
- 4) вулканогенные суббассейны (скопление преимущественно покрово-порово-трещинных вод).

Гидрогеологические массивы подразделяются на:

- 1) адмассивы, сложенные метаморфизованными осадочными и вулканогенными породами,
- 2) вулканогенные супермассивы, образованные мощными толщами лав и их туфов, наложенных на другие гидрогеологические структуры (покрово-трещинно-поровые воды).

Недостатком этой классификации является отнесение к артезианским бассейнам всех бассейнов осадочных отложений.

В *нефтяной* геологии в качестве основных единиц районирования приняты нефтегазоносный *бассейн*, *провинция*, *область*. При выделении нефтегазоносного бассейна основными являются условия генерации углеводородов, а при выделении провинций и областей – единство условий нефтегазонакопления. Однако ведущим фактором является тектоническое районирование. Выделение нефтегазоносных бассейнов и нефтегазоносных провинций – это два различных, но не исключающих друг друга принципов районирования. При гидрогеологической систематизации «бассейновый» принцип предпочтителен, так как бассейны пластовых вод и нефтегазоносные бассейны приурочены к одним и тем же структурам (Воды ..., 1989).

М. И. Суббота, А. Ф. Романюк, Я. И. Ходжакулиев выделили четыре типа гидрогеологических бассейнов:

- 1) осадочно-породные депрессионные (бассейны артезианские и нефтегазоносные),
- 2) осадочно-породные горноскладчатые,
- 3) глыбово-массивные (гидрогеологические структуры щитов),
- 4) океанические.

Гидрогеологические бассейны имеют разную площадь: от нескольких тысяч до нескольких миллионов квадратных километров. По площади бассейны подразделяются на следующие группы (млн км²):

- 1 – гигантские (> 1),
- 2 – крупные (0,3–1),
- 3 – средние (0,05–0,3),
- 4 – мелкие ($< 0,05$).

По условиям залегания подземных вод гидрогеологические бассейны подразделяют на бассейны *пластовых вод* и бассейны *трещинных и жильно-трещинных вод* (Воды нефтяных ..., 1989, с. 38).

Бассейны трещинных и жильно-трещинных вод располагаются в пределах кристаллических щитов и горно-складчатых областей. Трещинная водоносность наблюдается и в кристаллическом фундаменте бассейнов пластовых вод, особенно в коре выветривания фундамента. В покровных отложениях щитов часто развиты порово-пластовые воды.

Под *бассейном пластовых вод* понимается скопление вод, приуроченное преимущественно к осадочным породам, заполняющим отрицательные тектонические элементы земной коры (синеклизы, впадины, прогибы). Бассейн пластовых вод состоит из проницаемых водоносных пластов, объединяемых в *горизонты, комплексы и этажи* с напорными водами, разделенных водупорами. В верхней части разреза бассейн пластовых вод сменяется суббассейном безнапорных грунтовых вод. Ложем бассейна служат породы фундамента.

В нефтегазовой гидрогеологии широко используется термин *природная водонапорная система*. Под этим термином подразумевается водоносный пласт или совокупность водоносных (гидрогеологических) горизонтов или комплексов, содержащих напорные воды и приуроченных к определенным гидрогеологическим структурам.

Природная водонапорная система может быть содержанием отдельного бассейна пластовых вод или системы бассейнов крупного сегмента земной коры, например, водонапорная система Прикаспийской впадины или водонапорная система Восточно-Европейской платформы. В данном случае подразумеваются совокупности напорных горизонтов или комплексов подземных вод определенных *тектонических элементов* земной коры.

Водонапорная система может характеризовать и *стратиграфический интервал разреза*, например, водонапорная система мезозойско-кайнозойских отложений Прикаспийской впадины.

Таким образом, природная водонапорная система может иметь разный объем – от пласта до серии пластов, а по площади – от гидрогеологического района до бассейна или группы сопряженных бассейнов. Поэтому при использовании термина необходима конкретизация объекта.

По условиям формирования гидродинамического потенциала выделяют гидродинамические системы: безнапорных (грунтовых) вод и напорных вод.

По природе энергетического потенциала гидродинамические системы напорных вод подразделяются на *инфильтрационные* и *эксфильтрационные*.

В *инфильтрационных* водонапорных системах напор создается за счет инфильтрации атмосферных и поверхностных вод. Природа энергетического потенциала – гидростатическая, поэтому системы этого типа называются гидростатическими. Для таких систем пластовое давление определяется формулой $p = H\rho g$, где H – пьезометрический напор, ρ – плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести.

В *эксфильтрационных* системах напор в водоносных пластах создается за счет фильтрационного удаления жидкости из одних пластов (или их частей) в другие пласты (или их части) без пополнения запасов из внешних областей питания. Эксфильтрационные водонапорные системы подразделяются на элизионные литостатические (геостатические), геодинамические и термогидродинамические (термогидратационные).

1.4. Гидрогеологическая стадийность развития нефтегазоносных бассейнов

Бассейн пластовых вод с эксфильтрационной водонапорной системой сначала начинает развиваться в пределах бассейна седиментации. На этом этапе границы водонапорной системы и нефтегазоносного бассейна (НГБ) совпадают.

В эпохи перерывов в осадконакоплении в краевых частях и верхних горизонтах начинает формироваться инфильтрационная водонапорная система. В небольших по площади и маломощных осадочно-породных бассейнах инфильтрационный режим распро-

страняется достаточно быстро, в крупных бассейнах эксфильтрационный режим сохраняется длительное время.

Глубина и скорость проникновения инфильтрационных вод определяются фациальными особенностями пластов-коллекторов, гипсометрическим положением областей инфильтрационного питания, степенью тектонической нарушенности слагающих бассейн пород и другими геологическими условиями. Во внутренних частях нефтегазоносных бассейнов установлены древние седиментогенные воды с той или иной долей литогенных вод, а сами водонапорные системы находятся на эксфильтрационных этапах развития. Направленность развития гидрогеологических структур осадочных бассейнов от эксфильтрационных систем к инфильтрационным системам неизбежна. Различна лишь интенсивность процесса.

В направлении развития водонапорной системы выделяют три этапа.

I. Первый этап – зарождение гидрогеологической структуры.

II. Второй этап – дифференциация твердой и жидкой фаз, миграция флюидов и формирование залежей углеводородов (УВ).

III. Третий этап – инфильтрационное развитие гидрогеологической структуры, переформирование и разрушение залежей УВ.

На первом этапе, на *стадии седиментогенеза*, закладывается огромное *геохимическое разнообразие* глубинных подземных вод, дальнейший их облик определяется особенностями *литогенеза* пород. Например, воды, захороняемые вместе с осадками пресноводных бассейнов характеризуются невысокой минерализацией. Для солеродных бассейнов характерны высокоминерализованные растворы. На стадии седиментогенеза начинается преобразование седиментационных вод, илов, органических веществ и эмиграция продуктов их преобразования.

На втором этапе происходит *дифференциация* твердой и жидкой фаз, *миграция* флюидов и *формирование залежей* УВ. Если в илах содержание воды достигает 90 %, то в метаморфических сланцах оно снижается до 1 %. Следовательно, процессы литогенеза связаны преимущественно с *удалением флюидной фазы* – воды, нефти и газа. В процессе дифференциации твердой и жидкой фаз, фазы постоянно изменяются, воздействуя друг на друга.

Второй этап распадается на три подэтапа.

1. На первом подэтапе происходит *эмиграция седиментационных вод* (на стадии диагенеза в интервале глубин до 600–800 м осадок теряет до 75 % воды) и *генерация биогенных газов*.

Формируются месторождения природных биогенных газов. Первый подэтап соответствует стадии диагенеза, раннего и среднего протокатагенеза.

2. На втором подэтапе происходит *«рождение» литогенных, органогенных, возрожденных вод и вод отжатия, генерируются жирные газы и нефти*.

Формируются преимущественно нефтяные и газоконденсатные месторождения. Второй подэтап приурочен к глубинам 1–6 км и температурному интервалу 85–125 °С. В этих условиях из глин высвобождается 14–15 % воды от общего объема породы. Происходит изменение химического состава вод и инверсия в гидрохимическом разрезе подземной гидросферы. Стадия позднего протокатагенеза и мезокатагенеза.

3. На третьем подэтапе формируются преимущественно *литогенные и возрожденные воды*, но объем вновь образующихся вод незначителен. Из УВ *генерируется* преимущественно *метан*, и формируются метановые месторождения нижней газовой зоны. Стадия позднего мезокатагенеза и апокатагенеза.

Третий этап – инфильтрационное развитие гидрогеологической структуры, переформирование и разрушение залежей УВ.

1.5. Формы существования подземных вод и условия их распределения

В подземной гидросфере вода находится в постоянном взаимодействии с твердой фазой. В соответствии с фазовым состоянием и структурой подземных вод в зависимости от термодинамических условий в пределах земной коры выделяют пять гидрофизических зон (Макаренко и др., 1970).

I. Гидрофизическая зона *твердой воды* ограничивается геоизотермой, соответствующей температуре фазового перехода лед–вода, при существующих в земной коре давлении и минерализации подземных вод. Ее мощность меняется от 0 до 1450 м, что обусловлено величиной инсоляции и геологической историей района.

II. Гидрофизическая зона «жидких структурированных вод» ограничена геоизотермами, отвечающими условиям фазовых переходов *вода – лед* и *вода – пар*. Минимальная мощность зоны отмечается в районах островных дуг; в эвгеосинклинальных и миогеосинклинальных зонах кайнозойской тектонической активности ее мощность составляет 10–15 км; в областях палеозойской и мезозойской складчатости, а также в кайнозойских краевых прогибах и внутренних впадинах – 25 км. В областях докембрийской складчатости она достигает 80 км. Вторая гидрофизическая зона – та единственная зона, в верхней части которой и осуществляется миграция подземных вод.

III. Гидрофизическая зона «уплотненного флюида» с сиботаксической структурой¹ ограничена геоизотермами 450–700 °С.

IV. Зона «мономерных молекул воды» (вода находится в газообразном состоянии) существует при температуре 700–1100 °С и давлениях 50–100 тыс. атм. (5–10 МПа).

V. Зона «диссоциированной воды» ограничивается изотермами 1100–3700 °С, давление колеблется от 100 до 1200 тыс. атм. (10–100 МПа).

Воды в надкритическом состоянии залегают на больших глубинах (5–10 км) и существуют при температуре выше критической точки воды (374 °С, 22,5 МПа) или водных растворов (400 °С и более) и при большом давлении ($n \cdot 100$ МПа). У такой воды усиливается электролитическая ($H_2O = H^+ + OH^-$) и термическая ($2H_2O = 2H_{2(r)} + O_{2(r)}$) диссоциация, ее вязкость уменьшается, поверхностное натяжение исчезает, уменьшается рН «чистой» воды (нейтральная среда кислотно-основных свойств водных растворов), увеличивается электропроводность, и вода приобретает свойства активного растворителя и химического реагента.

Глубинная вода в надкритическом состоянии получила название флюида и представляет собой газовой-жидкий раствор.

По форме нахождения в породах воды подразделяются на свободные и связанные (Карцев, 1992).

Свободная гравитационная вода (рис. 1.5.1) находится в капельножидком состоянии в проницаемых породах (коллекторах) в сверхкапиллярных² порах, передает гидростатическое давление, движение происходит под действием гравитационной силы.

¹ Сиботаксическая структура – разупорядоченная рыхлая структура надкритического флюида с островками кристаллоподобных ассоциатов.

² Капиллярами в обычных условиях считаются трубки радиусом меньше 1 мм.

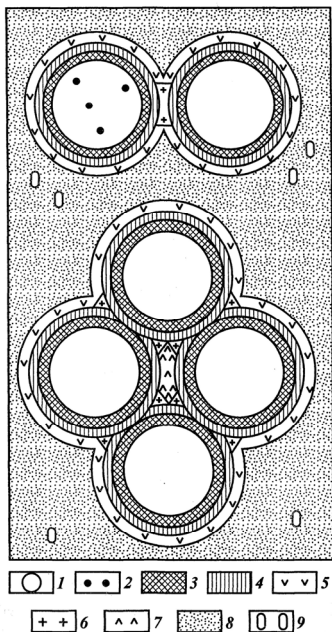


Рис. 1.5.1. Классификация подземных вод по форме их нахождения в горных породах (по Карцеву А. А., 1992)

- 1 – минеральные частицы пород;
- 2 – включения воды;
- вода:
- 3 – прочносвязанная,
- 4 – рыхлосвязанная,
- 5 – капиллярная,
- 6 – стыковая,
- 7 – сорбционно-замкнутая,
- 8 – гравитационная (свободная);
- 9 – парообразование в свободной воде

Капиллярная вода (тоже свободная и слабосвязанная) находится в капиллярных порах и при сплошном их заполнении может передавать гидростатическое давление; при частичном заполнении пор она подчиняется менисковым силам.

Связанные воды. Сорбционно-замкнутая вода представляет собой капельно-жидкую воду, изолированную от основной массы воды, насыщающей породу, слоями связанной и стыковой воды.

Удерживаются на поверхности минеральных частиц породы силами молекулярного сцепления и водородными связями, образуя слой, толщина которого может достигать нескольких десятков или даже сотен диаметров молекулы воды. Внешняя, большая, часть этого слоя представлена *слабосвязанной водой* (*лиосорбированная*). Связанные воды целиком заполняют некоторые субкапиллярные поры и находятся также у стенок поровых каналов большого диаметра. В местах сближения минеральных частиц породы при утолщении слоев связанных и капиллярных вод находится *стыковая* (пендулярная) вода.

Адсорбированная (прочносвязанная) вода образует на поверхности минеральных частиц слой толщиной в одну или несколько молекул.

Химически связанные воды входят в состав минералов и подразделяются на цеолитные, кристаллизационные и конституционные.

Цеолитная вода содержится в минералах в непостоянных количествах (например, в опале $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). К цеолитным водам относят воду, находящуюся в межслоевых промежутках глинистых минералов (монтмориллонита $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Кристаллизационная вода входит в состав кристаллической решетки минералов в постоянном количестве, но при ее удалении полного разрушения минерала не происходит (например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ (ангидрит)).

Конституционная вода выделяется при полном разложении минералов (например, при разрушении слюды).

Для выделения связанных вод из пород и минералов требуются повышенные давления и температуры, которые должны быть тем больше, чем прочнее связь воды с твердым веществом. Характеристика связанных вод излагается более подробно в монографии (Крайнов и др., 2004). Ниже приведена классификация форм связанной воды в породах (Злочевская, 1985).

I. Вода, связанная *в кристаллической структуре минералов* (химическая связь 84–840 кДж/моль; напряженность поверхностного силового поля, оцениваемая «всасывающим давлением» влаги, $P_e \geq 10^3$ МПа). Определяется с помощью термического анализа (удаляется при нагреве выше 200 °С). Существует в следующих формах: 1) конституционная (немолекулярная форма – OH); 2) кристаллизационная (в виде кристаллогидратов и аквакомплексов); 3) координационно-связанная атомами или ионами решетки.

II. Вода, *адсорбционно-связанная* с поверхностью минералов (физико-химическая и физическая связь 0,42–84 кДж/моль; $P_e = 1-10^3$ МПа; толщина пленки $h_w = 0,001-0,002$ мкм); определяется по изотерме адсорбции ($P_e = 10-10^3$ МПа); 2) полимолекулярной адсорбции ($P_e = 1-10^3$ МПа).

III. Вода *переходного состояния* (от связанной к свободной). Характеристики: энергия связи (теплота смачивания) близка к нулю, удерживание в порах осуществляется за счет физико-

механического и энтропийного факторов ($P_e = 0,001-1$ МПа); подразделяется на:

1) вода, «осмотически поглощенная» ($P_e = 0,05-1$ МПа) за счет «поверхностно-осмотических» сил, расположена в области двойного электрического слоя ионов (при концентрации взаимодействующего раствора электролита (<1 н)); $h_w = 0,001-0,1$ мкм, приблизительно определяется по влажности набухшего образца;

2) вода капиллярно-поглощенная ($P_e = 0,001-1$ МПа) за счет поверхностного смачивания и удерживаемая в капиллярных порах с диаметром $0,001 \cdot 10^3$ мкм с помощью сил поверхностного натяжения менисков:

а) капиллярно-конденсированная из водяных паров ($P_e = 0,1-1$ МПа) в порах с диаметром $0,001-0,1$ мкм;

б) капиллярно-осмотическая ($P_e = 0,05-1$ МПа) в порах с диаметром $0,001-0,1$ мкм при низкой концентрации ($<0,1$ н) взаимодействующего раствора;

в) собственно-капиллярная ($P_e = 0,001-0,1$ МПа) в сквозных порах с диаметром $1-100$ мкм, обладает способностью к капиллярному поднятию;

г) капиллярно-гравитационная ($P_e < 0,001$ МПа) в порах с диаметром 10^2-10^3 мкм; отжимается при незначительном давлении ($< 0,001$ МПа).

В гидрогеологической литературе часто можно встретить подразделение вод на три типа: свободные, поровые и связанные. Под свободными водами понимают воды, передвигающиеся под влиянием силы тяжести и напорного градиента, и передающие гидростатическое давление.

Поровые воды (растворы) – это воды, насыщающие поры горных пород, тонкие капилляры, микротрещины, межзерновое пространство и удерживаемые в породах как самой замкнутой системой микрополостей, так и силами межмолекулярного сцепления (Крайнов и др., 2004).

Под связанной водой понимают воды, находящиеся под воздействием поверхностных сил твердых минеральных частиц породы и изменяющих структуру и свойства воды, по сравнению со свободными водами (рис. 1.5.2).

Таким образом, вода находится в породах в различных формах, заполняет поры и пустоты, причем находится как в коллекто-

рах (пески, песчаники, пористые и трещиноватые известняки и доломиты, трещиноватые магматические и метаморфические породы), так и в слабопроницаемых породах – водоупорах.

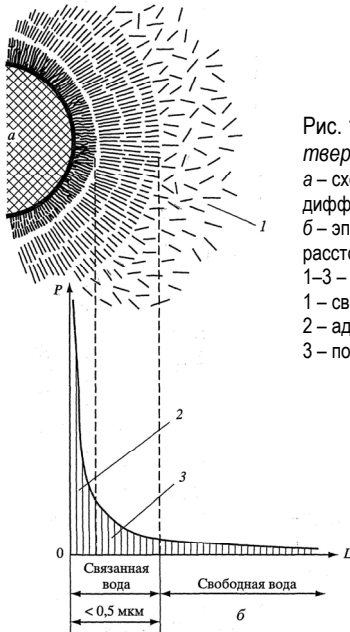


Рис. 1.5.2. Схема взаимодействия сил в системе *твердая частица – вода* (по Цытовичу Н. А.)
 а – схема расположения молекул воды в пределах диффузионного слоя твердой частицы;
 б – эпюра изменения поверхностных сил P в зависимости от расстояния до минеральной частицы L ;
 1–3 – вода:
 1 – свободная;
 2 – адсорбированная;
 3 – поверхностных слоев

Коллектором называют горную породу, пласт или массив пород, которые, благодаря своим коллекторским свойствам, обладают способностью к аккумуляции и фильтрации воды (нефти или газа). По условиям фильтрации и аккумуляции в проницаемых породах пластовых флюидов (вода, нефть, газ) коллекторы подразделяют на простые (поровые и чисто трещинные) и сложные (трещинно-поровые и порово-трещинные). Чисто трещинные, трещинно-поровые и порово-трещинные коллекторы часто объединяют понятием «трещинные коллекторы», подразумевая, что фильтрация в таких коллекторах при отсутствии в них трещиноватости была бы затруднена или невозможна. Каждый из перечисленных типов коллекторов связан с определенными горными породами и характеризуется своими особенностями фильтрации, а также приуроченностью пластового флюида к тому или иному типу пустотного пространства.

Водоупором называют слой горных пород, поры которых представлены в основном субкапиллярными каналами (диаметр менее 0,2 мкм), практически непроницаемый для жидкостей при существующих сравнительно небольших перепадах давлений в природных пластовых системах. Водоупоры слагаются преимущественно глинами, плотными карбонатными породами и солями.

Водоупорные глины могут содержать в своем составе большие количества свободной и связанной воды. Структура и свойства связанной воды в глинах зависят от механизма ее образования и расстояния от поверхности (толщина пленки или слоя). Структурные исследования связанной воды в глинах показали, что под влиянием поля поверхностных сил наиболее изменена структура молекул адсорбционной влаги. Последняя в слое толщиной до 0,001–0,002 мкм при температуре от 0 до 10–12 °С находится в жидком состоянии, постепенно замерзая при температуре от –12 до –(80–100) °С. При этом молекулы воды «монослоя» не кристаллизуются в лед и при более низкой температуре. Большинство исследователей считают, что изменение структуры ближайших к поверхности молекул воды определяется расположением и энергетическими особенностями поверхностных активных адсорбционных центров, которые как бы ориентируют, «упорядочивают» ее молекулы относительно поверхности и придают им анизотропную структуру. По мере удаления от поверхности под влиянием теплового движения структура молекул воды на расстояниях более 0,02 мкм приближается к свободной воде в объеме.

Количества воды в осадочной оболочке континентальной коры приведены в табл. 1.5.1. По оценкам В. П. Зверева, в осадочной оболочке земной коры на химически связанные воды приходится $0,3635\text{--}0,4769 \cdot 10^{24}$ г; на свободные и физически связанные воды – $0,3128 \cdot 10^{24}$ г. В целом в земной коре находится $0,6763\text{--}0,7897 \cdot 10^{24}$ г, в том числе в осадочной оболочке – $0,1981 \cdot 10^{24}$ г.

Условия залегания вод в земной коре в значительной степени зависят от характера вмещающих пустот. В разработанной И. К. Зайцевым, Н. И. Толстихиным и В. А. Кирюхиным (1987) классификации выделено три типа вод – пластовые, трещинно-жильные и лавовые. Каждый тип подразделяется на классы (табл. 1.5.2).

Пластовые поровые воды (Π_1) связаны с обломочными зернистыми коллекторами. Их пористость обусловлена структурой

и расположением минеральных зерен. Это воды песчано-алевритовых пород, гравийно-галечных отложений горных районов, конусов выноса в предгорных впадинах.

Пластовые трещинно-поровые воды (Π_2) характерны для песчаных и других осадочных пород, находящихся на первых этапах формирования в них трещиноватой структуры. По мере погружения в осадках происходят различные литогенетические преобразования. Уплотнение пород и рост геостатического давления сопровождаются уменьшением объема пор и увеличением трещиноватости. В результате этого процесса трещинно-поровые воды могут перейти в порово-трещинные (Π_3). Затем происходит зарождение трещин и впоследствии пластовый резервуар превращается в трещинный. Пластовые трещинные воды (Π_4) распространены в осадочных породах платформенных областей и в кристаллических массивах.

Пластовые трещинно-карстовые воды (Π_5) характерны для карбонатных и терригенно-карбонатных пород, содержащих в ряде случаев пласты или линзы гипса, ангидрита, каменной соли.

Трещинно-жильные воды зон выветривания (T_6) характерны для горно-складчатых областей. Обводненность зон выветривания зависит от типа слагающих их пород. Наибольшей обводненностью обладают карбонатные породы, в меньшей степени водонасыщены метаморфизованные терригенные отложения. Воды зон тектонической и литологической трещиноватости (T_7) тесно связаны с водами класса T_6 , так как трещиноватость выветривания развивается на фоне литогенетической трещиноватости. Карсто-жильные воды (T_8) залегают в карбонатных и терригенно-карбонатных перекристаллизованных и сильно дислоцированных породах. Локально-трещинные воды зон тектонических нарушений (T_9) распространены преимущественно в горно-складчатых областях. К зонам тектонических нарушений приурочены выходы минеральных источников. Степень обводненности тектонических зон зависит от подвижности нарушений и определяется в основном литологией вмещающих пород.

Таблица 1.5.1

Количество воды в осадочной оболочке континентальной коры (по Звереву В. П., 2006)

Структура	Порода	Горные породы		Химически связанные воды		Средняя пористость, %	Масса свободных и физически связанных вод, 10 ²⁰ г	Общая масса воды, 10 ²⁰ г
		Объем, * 10 ⁶ км ³	Масса, * 10 ²⁴ г	Содержание, * вес. %	Масса, 10 ²⁴ г			
Платформы	Пески и песчаники	50,0	0,118	4,0	47,2	26,2	131,0	178,2
	Глины и глинистые сланцы	101,3	0,261	4,65	121,36	23,9	242,1	363,46
	Карбонаты	67,7	0,177	2,96	52,39	16,5	117,7	164,09
	Кремнистые породы	0,5	0,001	4,38	0,44	–	–	0,44
	Эвапориты	6,8	0,016	1,14	1,82	0,5	0,34	216
	Эффузивы	8,7	0,025	2,12	5,3	26,2	22,8	28,1
	Всего	235	0,598	3,82	228,51	21,6	507,94	736,450
Геосинклинали	Пески и песчаники	132,1	0,296	2,87	84,9	9,9	130,7	215,6
	Глины и глинистые сланцы	242,7	0,594	3,54	210,3	6,3	152,9	363,2
	Карбонаты	50,8	0,126	1,77	22,3	5,8	29,4	51,7
	Кремнистые породы	13,0	0,030	1,77	5,34	–	–	5,34
	Эвапориты	1,0	0,002	4,38	0,9	0,5	0,05	0,95
	Эффузивы	90,4	0,428	1,05	26,0	9,9	89,5	115,5
	Всего	530	1,296	2,70	349,74	7,6	402,55	752,29
Вся осадочная оболочка континентальной коры		765	1,894	3,05	578,25	11,9	910,49	1488,74

* По А. В. Ронову, А. А. Ярошевскому и А. А. Мигдисову (1990).

Третий тип составляют лавовые воды, приуроченные к эффузивным телам. В верхней части эффузивной толщи, особенно подвергшейся процессам выветривания, приводящего к появлению трещин и пустот, залегают верхнелавовые воды (L_{10}). В осадочно-туфогенных отложениях, подстилаемых и перекрываемых лавовыми телами, могут быть распространены воды, относящиеся к межлавовым (L_{11}) и внутрилавовым (L_{12}). Водообильность эффузивных пород зависит от тектонической и литогенетической трещиноватости. Максимальная водообильность характерна для пористых туфов.

Таблица 1.5.2

Классификация скоплений вод (по Зайцеву И. К., Толстихину Н. И., Кирюхину В. А., 1987)

Тип вод, индекс типа	Класс вод, номер класса
Пластовые, П	Поровые, 1 Трещинно-поровые, 2 Порово-трещинные, 3 Трещинные, 4 Трещинно-карстовые, 5
Трещинно-жильные, Т	Регионально-трещинные: зон выветривания, 6 зон тектонической и литогенетической трещиноватости, 7 Карстово-жильные, 8 Локально-трещинные зоны тектонических нарушений, 9
Лавовые, Л	Верхнелавовые, 10 Межлавовые, 11 Внутрилавовые, 12

Авторы классификации отмечают, что в процессе геологического развития литосферы возможен переход подземных вод из одного класса в другой, например, $P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow P_3 \rightarrow P_4 \rightarrow T_7$, $P_5 \rightarrow T_8$, а ряды могут быть связаны между собой генетическими переходами: $P_2 \rightarrow P_5$, $P_3 \rightarrow P_5$, $P_4 \rightarrow P_5$, $T_7 \rightarrow T_8$, $L_{10} \rightarrow L_{11}$.

По условиям залегания подземные воды подразделены (Пиннекер, 1980, Карцев, 1992) на воды суши и воды под морями и океанами (табл. 1.5.3).

На континентах в зоне аэрации, соприкасающейся с атмосферой, часть пор и пустот в породах заполнена воздухом, а часть водой (в том числе и парообразной). Нижней границей зоны аэрации является поверхность (зеркало) грунтовых вод. Мощность зоны аэрации изменяется от нуля до нескольких сот метров. Эта зона отсутствует там, где грунтовые воды достигают земной поверхности и образуют болота, или там, где водоупоры выходят на земную поверхность. Максимальная мощность зоны аэрации отмечена в пустынях и в горных массивах, сложенных проницаемыми породами.

Таблица 1.5.3

Классификация подземных вод по условиям залегания (по Пиннекеру Е. В., 1980)

Группа	Отдел	Тип	Класс	Подкласс		Особые условия	
				Воды в пластах пористых пород (поровые и трещинные)	Воды в трещиноватых и кавернозных породах (трещинные и жильно-трещинные)	Воды территорий развития многолетних мерзлых пород	Воды районов современного вулканизма
Подземные воды суши	Подземные воды зоны аэрации	Подвешенные	Верховодка (в широком понимании)	Почвенные и инфильтрующиеся, собственно верховодка		Деятельного слоя	Верхней части лавовых покровов
	Подземные воды зоны насыщения на континентах	Преимущественно безнапорные	Грунтовые	Первого от поверхности водоносного горизонта на выдержанном водоупоре	Верхней части зоны интенсивной трещиноватости и закарстованных массивов	Надмерзлотные	Нижней части лавовых покровов
						Межмерзлотные	
		Напорные	Инфильтрационных природных водонапорных систем	Межпластовые с гидростатическим напором	Погруженных трещинных зон, находящихся под гидростатическим напором	Подмерзлотные	Гидротермальных систем с гидростатическим напором
Эксфильтрационных природных водонапорных систем	Осадочных толщ, испытывающих воздействие геостатического или геодинамического давления, а на больших глубинах – влияние термической дегидратации минералов		Разломов глубокого заложения в сфере действия эндогенных сил	Отсутствуют	Вулканических аппаратов и гидротермальных систем, связанных с восходящим потоком из магматических очагов		
Подземные воды под морями и океанами	Субмаринной зоны насыщения	Преимущественно напорные	Связанные с континентом	Шельфа и осадков морей	Закарстованных пород шельфа и разломов	Подмерзлотные, шельфа северных морей	Субмаринных вулканических аппаратов и океанических гидротермальных систем
			Не связанные с континентом	Осадков глубоководных впадин	Желобов и срединно-океанических рифтов	Отсутствуют	

В зоне аэрации распространены почвенные воды, воды, инфильтрующиеся сквозь коллектор, парообразная вода и верховодки. Верховодки (рис. 1.5.3) образуются, когда инфильтрующиеся воды скапливаются на поверхности локально развитых водоупоров, например, на линзах глин или суглинков в толще песков. Поскольку верховодки расположены выше зеркала грунтовых вод, они именуются подвешенными. Верховодки носят сезонный характер, так как их режим зависит от количества инфильтрующихся атмосферных осадков, а в населенных пунктах и на орошаемых землях верховодки иногда пополняются водами орошения и сбрасываемыми сточными водами. Поверхность (зеркало) грунтовых вод служит границей зоны аэрации и зоны насыщения. Выше зеркала грунтовых вод коллектор под действием капиллярных сил будет насыщен водой, образуя так называемую кайму.

В зоне насыщения, располагающейся ниже уровня грунтовых вод, поры и пустоты пород заполнены водой. Мощность этой зоны изменяется в широких пределах. Нижняя ее граница в осадочных бассейнах определяется глубиной залегания ненарушенных пород фундамента, не обладающих водопроницаемостью.

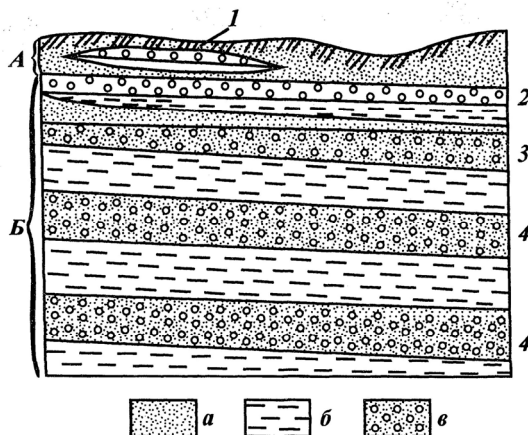


Рис. 1.5.3. Схема залегания подземных вод (по Брагину Ю. И. и др., 2004): А – зона аэрации, Б – зона насыщения; а – породы-коллекторы, б – породы-водоупоры, в – породы-коллекторы, насыщенные водой. 1 – верховодка, 2 – грунтовая вода, 3 – межпластовая безнапорная вода, 4 – напорная вода

Грунтовыми водами называются воды, приуроченные к водоносному горизонту, залегающему на первом от земной поверхности выдержанном водоупоре (рис. 1.5.3). Сверху горизонт грунтовых вод ограничен свободной поверхностью, т. е. зеркалом грунтовых вод. След сечения зеркала грунтовых вод вертикальной плоскостью называется уровнем грунтовых вод. Изменение этого уровня зависит главным образом от климатического фактора – количества поступающих в водоносный горизонт осадков и масштабов испарения. В некоторых случаях грунтовые воды пополняются за счет подтока напорных вод, поступающих через гидрогеологические «окна», по разломам и т. д. Разность в уровнях грунтовых вод приводит к их движению. При дренировании водоносного горизонта происходит разгрузка вод в виде рассеянных выходов, заболоченности и источников.

Источниками (родниками, ключами) называются естественные выходы подземных вод на земную поверхность. По характеру выходов на поверхность они подразделяются на нисходящие и восходящие. Нисходящие источники образуются при разгрузке грунтовых вод. Дебиты этих источников изменяются в широком диапазоне – от долей литра в секунду до десятков и сотен кубических метров в секунду в трещинных и закарстованных породах. Восходящие источники представляют собой естественные выходы напорных вод. Наибольшими дебитами характеризуются трещинно-карстовые воды, особенно в массивах, сложенных трещиноватыми известняками, доломитами, мраморами.

Напорные воды ограничены сверху и снизу водоупорами. Переходный характер между грунтовыми (безнапорными) и напорными водами имеют безнапорные межпластовые воды и воды, напор которых имеет ограниченное развитие.

Условия залегания вод в криолитозоне имеют свои особенности. Формирование многолетнемерзлых пород, распространение их по площади и в разрезе определяются физико-географическими условиями тепло- и влагообмена верхней части литосферы с атмосферой, климатом и его историей, орографией, геолого-структурной обстановкой, геологической историей развития территории в четвертичный период и гидрогеологическими условиями. Ниже рассмотрены условия залегания многолетнемерзлых пород и их особенности (Климентов, Богданов, 1977).

К многолетнемерзлым отложениям относят горные породы с нулевой или отрицательной температурой, в которых вся содержащаяся вода или ее часть находится в виде льда в течение длительного времени (от нескольких лет до десятков, сотен и тысяч лет). Кроме многолетней мерзлоты существует кратковременная и сезонная мерзлота. С термином «мерзлая толща» обычно связано представление о послойном накоплении осадков (Монин, 1978). Под тальми отложениями понимают участки протаянных или никогда не промерзавших пород, окруженные многолетнемерзлыми породами. Отсюда – название «талики», т. е. участок протаявшей или никогда не промерзавшей сухой или содержащей воду в жидкой фазе горной породы, окруженной многолетнемерзлыми породами. Чередование в вертикальном разрезе мерзлых и талых слоев обычно называют «слоистой мерзлотой». Слой сезонного ежегодного оттаивания и промерзания пород с поверхности называется деятельным слоем. Вода в толще мерзлых пород может находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии. Мерзлые породы являются водоупорами, при оттаивании они могут превратиться в водопроницаемые породы.

Мерзлая зона занимает Антарктиду, северо-восточную часть Евразии, почти всю Аляску, значительную часть Канады, арктические острова, Гренландию, а также располагается в высокогорных областях всех континентов, включая высокогорные зоны тропического пояса. В пределах суши земного шара области многолетнемерзлых пород занимают 35 млн км², или около 24 % всей суши. Из них в Северном полушарии находится около 22 млн км², в Южном – 13 млн км² (Климентов, Богданов, 1977).

Кроме основной области распространения многолетнемерзлые породы встречаются в высокогорных районах (Алтай, Саяны, Памир, Тянь-Шань и др.). В горах Тянь-Шаня мерзлая зона располагается выше абсолютных отметок 3,0–3,5 тыс. м. Ниже здесь встречаются острова мерзлых пород. На севере вдоль побережья Сибири мерзлые породы в виде полосы встречены под днищами морских шельфов; причем ширина этой полосы даже в районах устьев таких крупных рек, как Лена, Яна, Индигирка, где породы подвергаются отепляющему воздействию водами подземного стока, составляет 20–25 км. Мощность многолетнемерзлых пород различна, в общем плане она увеличивается с юга на север, состав-

ляя у южной границы их распространения первые единицы и десятки метров, в центральных частях Сибири и в горных массивах – от 600–700 до 1000–1450 м. По данным Н. А. Вельминой, наибольшая мощность зоны охлаждения земной коры, равная 1450 м, установлена в южной части Анабарского массива в верховьях р. Мархи (скважина пробурена на глубину 2010 м в известняках с глинистыми прослойками и доломитах). Некоторые исследователи предполагают, что причиной столь глубокого промерзания пород является влияние высокоминерализованных рассолов с низкой отрицательной температурой. Следует отметить, что положения границ мерзлой зоны и нулевой температуры пород часто не совпадают, так как в определенных гидрогеологических условиях не только соленые воды и рассолы, но даже пресные воды могут находиться при отрицательных температурах в жидком состоянии. Мощное охлаждение горных пород и наиболее низкие температуры отмечаются также в пределах Станового нагорья (хребты Удокан и Кодар), где на абсолютной высоте 2500–3000 м на северных склонах мерзлота достигает глубины 1300 м при температуре минус 11 °С.

Максимальные глубины промерзания горных пород, установленные для низменностей и долин, составляют 650–700 м. Таким образом, наибольшее охлаждение горных пород и максимальные мощности многолетнемерзлых пород приходятся на высокогорные районы, в современных областях оледенения, меньшие мощности отмечаются в межгорных впадинах. В платформенных областях минимальный возраст многолетнемерзлых толщ одинаковой мощности в 1,5–2,0 раза меньше, чем в горно-складчатых.

В настоящее время в границах всей огромной территории мерзлой зоны различают следующие области: 1) сплошного (преимущественно сплошного) распространения мерзлых пород; 2) прерывистого распространения мерзлых пород, где последние в различной степени пронизаны таликами; 3) островного распространения мерзлых пород, на которых они встречаются в виде островов среди талых пород, и 4) области талых пород с глубоким залеганием мерзлых (глубинный тип), например Западная Сибирь.

По условиям распространения мерзлые породы подразделяют на континентальные и субмаринные. В вертикальном разрезе мерзлых пород различают:

- 1) сплошные или преимущественно сплошные мерзлые породы;
- 2) мерзлые породы, сильно нарушенные таликами;
- 3) включения различных по размерам и форме объемов мерзлых пород (массивов, толщ) внутри талых пород, распространенных на определенных элементах рельефа (водоразделы, долины);
- 4) спорадически залегающие массивы, толщи и линзы мерзлых пород среди талых.

Каждому типу площадного распространения мерзлой зоны могут соответствовать несколько типов вертикального мерзлотно-гидрогеологического разреза, но один из них, как правило, является наиболее характерным для большей части площади, в то время как остальные могут встречаться только на отдельных участках.

Впервые классификация подземных вод мерзлой зоны литосферы была предложена в 1933 г. Н. И. Толстихиным, и в 1940–1941 гг. была им несколько расширена. Н. И. Толстихин выделил три типа подземных вод, распространенных в многолетнемерзлых породах: над-, меж- и подмерзлотные. В течение многих лет эта классификация была и остается руководящей, поскольку она учитывает основные особенности залегания подземных вод в многолетнемерзлых породах. Все последующие классификации, предложенные другими исследователями (И. Я. Баранов, В. М. Пономарев, А. И. Калабин, Н. Н. Романовский, Н. А. Вельмина и др.), в том или ином виде включают основные типы подземных вод, выделенные Н. И. Толстихиным. Подземные воды всех трех типов на отдельных площадях гидравлически связаны как между собой, так и с поверхностными водами.

Ниже приведена характеристика основных типов подземных вод мерзлой зоны литосферы.

Надмерзлотные воды

Воды этого типа залегают в толще пород, ограниченной сверху поверхностью земли, снизу – верхней границей многолетнемерзлых пород. К надмерзлотным водам обычно относят воды деятельного слоя, воды надмерзлотных таликов и криогенных образований. Деятельный слой (по М. И. Сумгину) – слой максимального зимнего промерзания и летнего оттаивания. Сложен он породами различного генезиса и состава. В зависимости от литологических особенностей пород, их влажности, гранулометрического состава, географического положения, климата района, экспозиции поверх-

ности рельефа мощность его изменяется от нескольких сантиметров до 3–5 м. (Синонимом деятельного слоя является термин «сезонно талый слой»). Надмерзлотные воды деятельного слоя в области развития многолетнемерзлых пород распространены весьма широко. Водоупорным основанием для вод деятельного слоя служит поверхность многолетнемерзлых пород. Надмерзлотные воды в летний период являются безнапорными. Области питания и распространения их в этот период совпадают. Основными источниками питания вод деятельного слоя в летний период служат атмосферные осадки, а на участках речных долин, сложенных хорошо проницаемыми отложениями, в питании подземных вод принимают участие и воды поверхностного стока. В меньшей степени в питании надмерзлотных вод участвуют подмерзлотные воды, поднимающиеся под напором по сквозным таликам, а также воды, образующиеся в результате таяния льдов и льдонасыщенных пород. На водораздельных и междуречных пространствах воды в деятельном слое появляются только в период выпадения дождей; в засушливые же периоды эти элементы рельефа обычно сдренированы. На низких элементах рельефа и в речных долинах надмерзлотные воды в деятельном слое существуют в течение всего теплого сезона года. В зимний период воды деятельного слоя промерзают. В процессе промерзания, особенно на участках распространения надмерзлотно-межмерзлотных вод, безнапорные воды приобретают временный напор. На одних участках воды сезонноталого слоя промерзают полностью («сливающаяся мерзлота»), на других – только частично («несливающаяся мерзлота»).

При ограничении снизу многолетнемерзлыми породами, а сверху – горизонтом сезонного промерзания надмерзлотные воды увеличиваются в объеме при замерзании, что приводит к значительному повышению давления. Под влиянием этого давления породы деятельного слоя в местах наименьшего сопротивления приподнимаются и выпучиваются, образуя так называемые бугры пучения, или наледные бугры (см. ниже). Охлаждение и прогрев дочетвертичных пород вследствие их большей теплопроводности, как правило, происходят значительно быстрее, чем рыхлых и особенно льдонасыщенных и тонкодисперсных покровных отложений. Надмерзлотные воды деятельного слоя выходят на поверхность обычно в виде нисходящих сезонных источников на склонах

падей (лощин), озерных котловин, террас, распадков и оврагов. Особенно большое количество таких источников появляется после дождей. Дебиты их в пределах Центральной Якутии колеблются от 0,7 до 10 л/с, температура воды в августе (в период максимального протаивания пород) изменяется от 2 до 7 °С. Воды деятельного слоя обычно пресные, с общей минерализацией менее 0,2 г/л, гидрокарбонатного кальциевого состава; только в районах населенных пунктов и в местах связи их с водами более глубоких горизонтов общая минерализация их повышается, и изменяется химический состав.

Кроме деятельного слоя надмерзлотные воды распространены в несквозных таликах. Такие талики образуются обычно в результате отепляющего воздействия на многолетнемерзлые горные породы поверхностных и более теплых межмерзлотных вод. В области распространения многолетнемерзлых пород часто встречаются подрусловые (и прирусловые), подозерные и подаласные³, присклоновые и субмаринные (на дне морей) несквозные талики.

Подрусловые несквозные надмерзлотные талики формируются под руслами (также и в прирусловых полосах) наиболее крупных рек области многолетней мерзлоты в хорошо водопроницаемых преимущественно аллювиальных песчано-галечниковых и песчаных отложениях. Нередко подрусловые талики захватывают и подстилающие дочетвертичные породы. Под руслами малых рек, имеющими непостоянный поверхностный сток, талики отсутствуют. Подрусловые талики вскрыты в долинах рек Лены (в районе г. Якутска), Вилюя, в среднем течении р. Тамма, а также в пределах Алданского кристаллического щита. Мощность таликов изменяется от 5 до 30 м и выше. Коэффициенты фильтрации песчано-галечниковых отложений достигают 50 м/сут и более. Химический состав вод в значительной степени зависит от состава речных вод и изменяется по сезонам года. Наименьшая минерализация вод (< 0,1 г/л) отмечается весной во время весеннего паводка, в зимний период минерализация гидравлически связанных речных и таликовых вод увеличивается до 0,4–0,5 г/л. Химический состав вод подрусловых таликов изменяется от гидрокарбонатных кальциевых (весной) до хлоридно-гидрокарбонатных натриевых (зимой).

³ Котловины пересохших термокарстовых озер по-местному называют *аласами*.

Подозерные несквозные талики (включая подаласные) распространены под большинством озер и пересохших озерных котловин мерзлой зоны литосферы в рыхлых аллювиальных отложениях, иногда в трещиноватых известняках и песчаниках. Мощность их изменяется от нескольких метров до 50–80 м и более. Глубина залегания подземных вод подозерных таликов не одинакова. Она зависит от глубины озера, а в пределах пересохших озерных котловин определяется мощностью вновь образовавшейся толщи многолетнемерзлых пород.

Запасы вод в подозерных таликах и их качество в значительной степени определяются размерами и возрастом котловин, составом слагающих их отложений и литологическими особенностями подстилающих дочетвертичных пород и питающих их вод, различными условиями водообмена и промерзания таликов. Отличительной и существенной особенностью вод подозерных таликов является разнообразие их минерализации и состава, как по площади, так и по разрезу. Наиболее полно подозерные талики изучены в Якутском артезианском бассейне, где в них встречаются пресные, солоноватые и соленые воды с минерализацией от 0,2 до 5–6 г/л, реже выше. По составу воды изменяются от гидрокарбонатных кальциевых и гидрокарбонатных кальциево-магниевых до гидрокарбонатных магниевых-натриевых и гидрокарбонатных натриевых.

Присклоновые надмерзлотные несквозные талики образуются в нижней части склонов озерных котловин, речных террас, падей и обычно встречаются в песчаных отложениях. Питание подземных вод присклоновых таликов осуществляется надмерзлотными водами и поверхностными водами местного стока, иногда меж- и подмерзлотными. Присклоновые талики озерных котловин нередко соединяются с подозерными таликами, а речных террас – с прирусловыми и подрусловыми. Обычно воды присклоновых таликов разгружаются в подрусловые и подозерные талики или же выходят на поверхность в виде источников у основания склона, в падах и распадках. Дебиты источников составляют 10–20 л/с, редко достигая 80 л/с. Источники функционируют большую часть года, реже – в течение всего года. Зимой на участках выхода источников образуются наледи. Вода источников пресная, общая минерализация не превышает 0,3 г/л, по составу гидрокарбонатная кальциевая или гидрокарбонатная магниевая-кальциевая. В зимний период при час-

тичном промерзании таликов в воде повышается содержание гидрoкарбонатов натрия.

Субмаринные несквозные надмерзлотные талики обнаружены в устьях больших северных рек, особенно в прибрежной мелководной зоне. Образование таликов происходит в результате теплового воздействия речных вод, при этом повышается температура донных отложений до положительной. Нередко талики устанавливаются под дном подводных древних русел. По данным Н. Ф. Григорьева, несквозные субмаринные надмерзлотные талики формируются вблизи устьев северных рек на площадях, где глубина воды не превышает 5–15 м. Такие талики отмечены под дном подводных русел р. Яны, в 20–25 км от морских берегов дельты, при толщине слоя воды 4–5 м. Мощность таликов обычно 4–5, реже – 10 м. Подобные талики обнаружены в устье р. Индигирки и других северных рек. Из надмерзлотных вод наиболее неблагоприятными для использования их в хозяйстве являются воды деятельного слоя. Сезонность существования надмерзлотных вод, незначительная их мощность (менее 3 м), малые запасы ограничивают возможности их использования для водоснабжения населенных пунктов, промышленных предприятий и других объектов. Тем не менее, иногда они эксплуатируются населением для местных хозяйственно-технических нужд (окрестности г. Якутска).

Воды несквозных надмерзлотных таликов более широко используются для питьевого и технического водоснабжения. Наиболее благоприятны для этой цели воды подрусловых и прирусловых многолетних несквозных таликов, которые эксплуатируются во многих населенных пунктах Якутии. В последнее время все более успешно используются воды подозерных (и подаласных) таликов, особенно в пределах Лено-Вилюйского и Лено-Амгинского междуречий в Якутии.

Межмерзлотные воды

Подземные воды, залегающие и движущиеся в толще многолетнемерзлых пород, называют межмерзлотными. Они являются низкотемпературными, с температурой, колеблющейся от долей градуса до первых градусов, а высокоминерализованные могут быть даже с отрицательной температурой. В многолетнемерзлой толще подземные воды связаны со сквозными и замкнутыми водоносными таликами.

Сквозные водоносные межмерзлотные талики, в основном, формируются под различными водоемами (руслами рек, озерами, морями, в зонах тектонических нарушений), где среднегодовая температура в донных отложениях для пресных вод выше 0 °С, а для соленых – выше температуры их замерзания. Такого рода сквозные талики распространены в пределах всей области развития многолетнемерзлых пород, однако их количество уменьшается с юга на север; в этом же направлении затрудняются и условия разгрузки подземных как глубоких подмерзлотных, так и межмерзлотных типов вод. Через сквозные талики осуществляется гидравлическая связь надмерзлотных вод с подмерзлотными, приводящая как к питанию, так и разгрузке подмерзлотных вод.

Сквозные талики подразделяются на преимущественно выводящие и преимущественно поглощающие воду. Последние имеют исключительно большое значение в питании подземных вод. Поглощение речной воды сквозными таликами происходит обычно весной и летом, а разгрузка подземных вод осуществляется преимущественно зимой; по некоторым таликам разгрузка продолжается весь год. Водопоглощающие сквозные талики (не связанные с тектоническими трещинами) образуются в руслах и по берегам рек на участках южной экспозиции в трещиноватых осадочных породах. Такие талики являются основными путями пополнения запасов подземных вод глубоких горизонтов. Подобные водопоглощающие талики наблюдаются в пределах Алданского кристаллического массива на реках Горбылях, Чульман, Налымакит и др. Сквозные талики в зонах тектонических нарушений отмечены во многих районах, в том числе на Крайнем Севере, в Норильске. Так, в районе Норильска мощность мерзлых пород составляет 200–300 м, а в долинах рек – 80–190 м. В таких природных условиях сквозные талики связаны обычно с тектонической нарушенностью пород. Крупные водопоглощающие и водовыводящие талики располагаются также в верхнем течении р. Бол. Анюй, в долине которой мощность многолетнемерзлых пород составляет 200 м (на водораздельных пространствах она достигает 600 м). В этом районе сквозные талики зафиксированы на участках многочисленных древних разломов, обновленных в четвертичное время. Тектоническая зона здесь занимает полосу шириной 20–25 км. В пределах этой зоны выходят более 20 крупных источников, питающихся

подмерзлотными водами с дебитом от 100 до 1500 л/с. В полярных морях вблизи устьев северных рек под древними руслами на акватории моря при глубинах более 5–15 м и при наличии на дне трещиноватых, хорошо фильтрующих пород образуются сквозные талики. Общая минерализация и химический состав вод сквозных таликов могут быть самыми разнообразными. В водопоглощающих сквозных таликах, как правило, отмечаются пресные, реже солоноватые воды, состав которых определяется величиной минерализации вод поверхностных водоемов. В водовыводящих сквозных таликах химический состав вод зависит от степени минерализации подмерзлотных вод в каждом конкретном районе; в таких таликах встречаются пресные и соленые воды и даже рассолы (Якутия). Для целей централизованного водоснабжения воды сквозных таликов имеют исключительно большое значение.

Замкнутые водоносные талики

Межмерзлотные воды встречаются в водоносных таликах, которые со всех сторон окружены многолетнемерзлыми породами. Такие талики принято называть замкнутыми. Постоянно существуют в толще мерзлых пород только замкнутые талики, содержащие соленую воду или рассол, которые могут находиться в жидком состоянии при отрицательной температуре. Они образуют с мерзлыми толщами пород устойчивые термодинамические системы. Соленые межмерзлотные воды в замкнутых таликах возникли в процессе промерзания осадочных отложений, содержавших воду морского генезиса или соленосных отложений. Реже в замкнутых таликах встречаются пресные и солоноватые воды, имеющие положительную температуру. Такие талики термодинамически неустойчивы и существуют только определенное (сравнительно короткое) время. Примером могут служить замкнутые талики, расположенные под пересохшими озерными котловинами. При промерзании днища котловин несквозные подаласные талики переходят в разряд межмерзлотных замкнутых таликов. Воды замкнутых таликов большого практического значения не имеют. Кроме воды в жидкой фазе, в многолетнемерзлой толще пород заключены крупные запасы подземного льда (Якутия, Новосибирские и Ляховские острова и другие районы). Подземные льды в мерзлых породах залегают в виде пластов, линз, жил, клиньев и т. п. Мощность их достигает иногда десятков метров.

Подмерзлотные воды

Подземные воды, залегающие под мерзлой толщей, называют подмерзлотными. Подмерзлотные воды находятся только в жидкой фазе. В зависимости от условий залегания они могут быть безнапорными, но чаще являются напорными (артезианскими). Глубина залегания их определяется мощностью толщи многолетнемерзлых пород и гидрогеологическими условиями. Если под толщей мерзлых пород залегают водоупорные породы, то глубина подмерзлотных вод возрастает. В мерзлой зоне литосферы обычно глубина залегания подмерзлотных вод увеличивается с юга на север, достигая в центральных и северных районах 300–600 м и более. Подмерзлотные воды заключены в различных по генезису, возрасту и составу породах. Подмерзлотные воды имеют положительную (выше 0 °С) или отрицательную температуру. Подземные воды, располагающиеся глубже подошвы толщи многолетнемерзлых пород, обычно имеют положительную температуру, а воды, залегающие непосредственно под мерзлой толщей, показывают отрицательную температуру, особенно соленые воды, температура заморозки которых ниже 0 °С. Н. А. Вельмина считает, что отрицательную температуру нередко имеют и пресные воды, если они находятся между нижней границей толщи мерзлых пород и близко расположенными к ней снизу водоупорными породами. В этом случае воды являются напорными и находятся в замкнутой системе. В таких условиях в водоносном горизонте возникает значительное давление, которое способствует сохранению пресных вод с отрицательной температурой.

Гидродинамические условия подмерзлотных вод являются более сложными по сравнению с артезианскими водами бассейнов, расположенных вне мерзлой зоны. Условия питания подмерзлотных водоносных горизонтов нередко оказываются невыясненными. В связи с наличием мощной толщи многолетнемерзлых пород участки выхода на поверхность пород того или иного водоносного горизонта или комплекса на более высоких абсолютных отметках обычно не являются областями питания. Питание подмерзлотных водоносных горизонтов осуществляется на локальных участках через водопоглощающие сквозные талики. В процессе промерзания и оттаивания пород, как правило, изменяются и условия водообмена. Области разгрузки подмерзлотных (и межмерзлотных) вод явля-

ются водовыводящие сквозные талики на дне морей, под озерами, руслами рек, а также в зонах тектонических нарушений. На реках такие участки хорошо заметны зимой, так как в местах выхода подмерзлотных вод образуются полыньи. Многие из сквозных таликов периодически являются то питающими, то дренирующими.

Минерализация, химический состав и газовый состав подмерзлотных вод разнообразны. Формирование их химического состава определяется историей развития артезианских бассейнов и условиями образования многолетнемерзлых пород в пределах бассейнов. Непосредственно химический состав вод зависит от литологических особенностей вмещающих пород, наличия в разрезе соленосных отложений, характера их питания и разгрузки, «метаморфизации» состава вод в процессе промерзания пород и других природных факторов. Подмерзлотные воды могут быть как пресными, так солеными и рассолами с высокой концентрацией. Пресные подмерзлотные воды широко используются для водоснабжения городов, населенных пунктов, промышленных предприятий и других объектов. Солоноватые и соленые воды и слабые рассолы (до 150 г/л) на некоторых месторождениях используются как лечебные минеральные воды.

Подмерзлотные рассолы, залегающие на глубинах свыше 500–1000 м, на отдельных площадях содержат повышенное количество микрокомпонентов: брома, йода, калия и др. Такие рассолы при благоприятных технико-экономических показателях можно использовать для извлечения названных микрокомпонентов. Важно указать, что в области распространения многолетней мерзлоты основные ресурсы подземных вод (преимущественно пресных) сосредоточены в пределах впадин, мелких грабен и речных долин тектонического происхождения. В пределах этих структур широко развиты бассейны подмерзлотных вод трещинного типа и зафиксированы выходы глубинных термальных и пресных низкотемпературных вод, разгружающихся по новейшим длительно действующим разломам, обновленным в неоген-четвертичное время.

В артезианских бассейнах межгорных впадин развитие мерзлых толщ подчиняется как широтной, так и высотной зональности. Огромное влияние на их гидрогеологические и мерзлотные условия оказывают новейшие тектонические движения. В таких бассейнах обычно широко развиты тектонические нарушения разрыв-

ного типа, по которым может осуществляться гидравлическая связь между отдельными водоносными горизонтами и комплексами. Для областей многолетнемерзлых пород (платформ, межгорных впадин и горно-складчатых сооружений) важной особенностью является формирование и широкое распространение специфических криогенных гидрогеологических бассейнов. Локальные гидрогеологические особенности определяются геологическим строением конкретных участков, в частности составом и мощностью четвертичных отложений, водопроницаемостью пород, наличием молодых глубоких разломов, закарстованностью пород, рельефом местности, микроклиматом и другими показателями.

В области распространения многолетнемерзлых пород процессы промерзания и оттаивания отложений в деятельном слое, а также деградация или нарастание мощности многолетнемерзлых пород во времени приводят к изменению условий питания, разгрузки и взаимосвязи между отдельными типами вод; переходу вод из безнапорных в напорные. Эти процессы обуславливают возникновение таких криогенных явлений, как образование бугров пучения, подземных и наземных наледей, термокарста и др.

Бугры пучения возникают в результате процессов миграции воды при промерзании влажных или насыщенных водой рыхлых отложений (торфяники, пески, песчано-глинистые отложения, глины). Они связаны с расширением объема замерзающей в породе воды. Весьма распространенными в области многолетней мерзлоты формами являются крупные торфяные бугры пучения. При их образовании существенное значение приобретает перемещение под давлением разжиженной породы в ядро бугра с последующим ее промерзанием, а также накопление сегрегационного льда вследствие миграции влаги в сводовую часть бугра под влиянием градиента температуры. Бугры пучения обычно встречаются в периферийной зоне области многолетней мерзлоты. Их высота составляет 1,5–2 м и редко достигает 4–8 м. Диаметры их оказываются разной величины.

Подземные наледи представляют собой подземные ледяные линзы в ядрах бугров пучения различных размеров. Они бывают сезонными и многолетними. Сезонные наледи обычно находятся в пределах деятельного слоя и в течение лета, как правило, растаивают. Многолетние наледи существуют постоянно и образуют бугры пучения больших размеров. Крупные многолетние бугры

пучения с подземной наледью в ядре называются по-якутски булгуньяхами или гидролаколитами (по Н. И. Толстихину). Булгуньяхи чаще всего образуются в результате промерзания подозерных таликов. Размеры (площади) наледей на территории бывшего СССР изменяются в широких пределах: от небольших (менее 100 м²) до гигантских – порядка 1–2 км², а иногда (по данным П. Ф. Швецова) 26 км² (Кыра-Некоранская) и даже 100 км² (Момская). Мощность наледей колеблется от десятых долей до десятков метров. В рельефе подземные наледи выражаются в виде бугров (булгуньяхов), высота которых достигает 8–12 и реже до 40 м.

Наземные наледи, по определению А. В. Львова, В. Г. Петрова и О. Н. Толстихина, представляют собой ледяное тело, образовавшееся при замерзании речной или подземной воды, излившейся на поверхность льда, снега, земли или в толще деятельного слоя в результате промерзания того водоносного тракта, по которому обычно движется вода. По происхождению (в зависимости от источников питания) выделяют наледи, сформировавшиеся преимущественно за счет речных или подземных, а также с большей долей участия как речных, так и подземных вод. Схема образования речных наледей представлена на рис. 1.5.4.

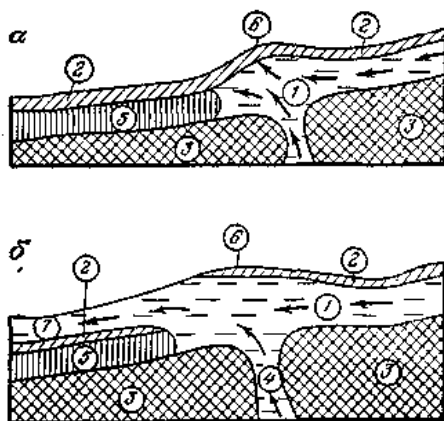


Рис. 1.5.4. Схема образования речных наледей (по Достовалову Б. Н., Кудрявцеву В. А., 1978):

а – начальная стадия образования налееди; б – вторая стадия образования налееди. Цифры в кружке: 1 – вода; 2 – слой льда; 3 – многолетнемерзлая порода; 4 – вода, промерзшая до дна; 5 – наледный бугор; 6 – вода, образующая в процессе замерзания налееди

Надмерзлотные подземные воды также образуют наземные наледы. Механизм образования их представляется в следующем виде. При сезонном промерзании деятельного слоя оставшаяся незамерзшей вода, заключенная между многолетнемерзлой толщей и промерзшей верхней частью деятельного слоя, приобретает значительный напор. Замерзший слой начинает выпучиваться на участках наименьшего сопротивления. При этом вода прорывается и изливается на поверхность, создавая наземную наледь. Образование наземных наледей происходит и при выходе источников подземных вод. Крупные наледы, называемые в Якутии тарынами, находятся в зонах тектонических нарушений. Их формирование связано уже с более глубокими подмерзлотными и, возможно, межмерзлотными водами, выходящими по тектоническим трещинам и разломам земной коры. По объемам наледей можно приблизительно установить ресурсы подземных вод и, кроме того, выявить участки интенсивного дренирования подмерзлотных или (реже) межмерзлотных вод.

Термокарст является результатом неравномерного проседания или провала почвы и подстилающих ее пород при таянии подземного льда. Развитие термокарста происходит при повышении среднегодовой температуры воздуха или при увеличении амплитуды колебания температуры почвы, что ведет к увеличению глубины протаивания пород. Формы проявления термокарста многообразны: от мелких просадочных западин, провалов участков до огромных по площади впадин, котловин, нередко заполненных водой. Термокарстовые озера развиты на обширных равнинных территориях. Размеры термокарстовых форм изменяются от нескольких метров до многих километров в диаметре; глубина их колеблется от долей до десятков метров.

Каменные полигоны (каменные кольца, многоугольники) представляют собой плоскую или слабовыпуклую площадку округлой или многоугольной формы, сложенную мелкозернистым минеральным материалом и окаймленную каменным бордюром. Они образуются на участках, представленных неоднородными по механическому составу рыхлыми породами, содержащими включения каменных обломков различной формы и размеров. Промерзание рыхлых пород вызывает их пучение, а оттаивание – усадку. В результате многократных процессов промерзания и оттаивания происходит вымораживание из породы крупного каменного материала с выталкиванием его на поверхность.

Вопросы к главе 1

1. Главные ионы морской воды.
2. Газовый состав морской воды.
3. Образование карбонатных осадков в донных отложениях океанов и морей.
4. Гидрогеологический бассейн.
5. Размеры гидрогеологических бассейнов.
6. Природная водонапорная система.
7. Стадийность развития гидрогеологических бассейнов.
8. Гидрофизические зоны подземных вод.
9. Воды в надкритическом состоянии.
10. Формы нахождения вод в породах.
11. Химически связанные воды.
12. Поровые воды.
13. Свойства водоупорных глин.
14. Количественные оценки связанных и свободных вод в земной коре.
15. Классификация вод по вмещающим пустотам.
16. Пластовые воды.
17. Грунтовые и артезианские воды.
18. Зоны аэрации.
19. Воды, залегающие в многолетнемерзлых отложениях.
20. Особенности распространения многолетней мерзлоты.
21. Особенности залегания надмерзлотных вод.
22. Подозерные и речные талики.
23. Формирование межмерзлотных вод.
24. Особенности существования подмерзлотных вод.
25. Криогенные явления (бугры пучения, термокарст и др.).
26. Формирование наледей.

2. ОСНОВЫ ГИДРОГЕОХИМИИ

2.1. Структура воды

Форму молекулы воды H_2O можно представить в виде электронного облака (рис. 2.1.1): атом кислорода расположен в его центре, а два атома водорода с положительными зарядами – в противоположных углах нижней грани условного куба. Угол между электронными орбиталями атомов водорода составляет $104,523^\circ$. Расстояние между атомами кислорода и водорода равно приблизительно $0,1$ нм ($0,9572 \cdot 10^{-8}$ см). Атом кислорода имеет восемь электронов: два электрона находятся вблизи его ядра, два связываются в молекуле воды с атомами водорода, а две неподеленные пары электронов образуют ветви, протягивающиеся к углам верхней грани куба. Структуру молекулы воды можно представить в виде тетраэдра (рис. 2.1.1), в центре которого находится ядро атома кислорода, на двух вершинах – положительно заряженные атомы водорода и на двух других вершинах – по два неподеленных электрона. Молекула воды чрезвычайно устойчива, так как атомы кислорода и водорода связаны между собой ковалентно ($H - O$). Указанное распределение положительного и отрицательного зарядов в молекуле воды обуславливает большой дипольный момент молекулы воды, что имеет большое значение при взаимодействии молекул между собой и с растворенными веществами.

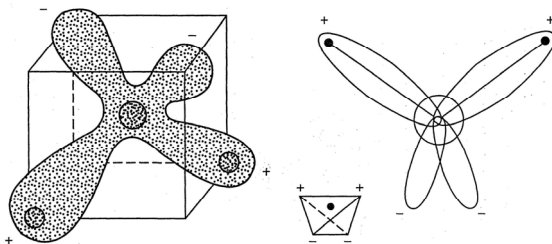


Рис. 2.1.1. Электронное облако молекулы. Электронные орбитали и тетраэдрическая структура молекулы воды

Каждая молекула воды взаимодействует с четырьмя соседними молекулами в вершинах электронных орбиталей (или в вершинах условного тетраэдра) путем электростатического взаимодействия между водородом одной молекулы и неподеленной парой электронов другой молекулы ($O - H \cdots O$). Таким образом, возникают водородные связи между молекулами воды, энергия которых составляет около 1 кДж/г, а длина связи (расстояние между атомами кислорода двух соседних молекул) – 0,3 нм (рис. 2.1.2).

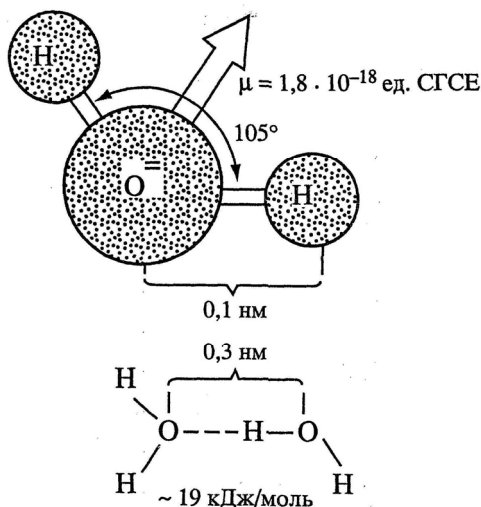


Рис. 2.1.2. Схематическое изображение структурных особенностей молекулы воды и водородной связи

Межмолекулярные структуры воды. Водородные связи между молекулами воды и возникающие пространственные структуры молекул определяют межмолекулярную структуру воды, которая и служит одной из причин ее аномальных свойств. Наиболее простой структурой обладает газообразная вода, состоящая преимущественно из мономеров, т. е. одиночных молекул H_2O . Чтобы превратить воду в газ (пар) при 100 °С, требуется затратить 2,26 кДж/г, при этом разрываются все водородные межмолекулярные связи.

Иную структуру имеет лед. В ней каждый атом кислорода молекулы воды находится в центре тетраэдра, образуемого четырьмя атомами кислорода соседних молекул. При этом каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ее

ближайшими соседями, находящимися в вершинах тетраэдра. Две связи Н – О направлены в сторону неподеленных пар электронов атома кислорода у двух соседних молекул, образуя две водородные связи О --- Н – О. Каждая неподеленная пара электронов атома кислорода направлена к связям Н – О двух других соседних молекул воды, образуя еще две водородные связи О --- Н – О. Таким образом, структура льда представляет собой тетраэдрическую ажурную решетку. Расстояния между атомами кислорода в этой решетке больше размера единичной молекулы (приблизительно 0,3 и 0,1 нм), что обуславливает наличие пустот и каналов. При таянии льда и последующем повышении температуры такая «льдистая» структура постепенно разрушается, и наряду с частично сохранившимся каркасом появляются неупорядоченные молекулы воды, которые могут заполнить пустоты. При этом энергии затрачивается значительно меньше, чем при испарении воды, так как разрушаются не все межмолекулярные связи (не более 20 %). Следовательно, в такой воде с температурой около 0 °С в основном сохраняется льдоподобная структура.

Ажурная решетка льда при его плавлении уплотняется за счет заполнения пустот молекулами воды, которые трансляционно (скачкообразно) перемещаются из прежнего положения равновесия в каркасе, вследствие этого плотность жидкой воды увеличивается. Эти взгляды хорошо объясняют аномальное свойство льда – его меньшую плотность по сравнению с жидкой водой. На структуру жидкой воды в настоящее время нет единой точки зрения. Существуют различные ее модели – модель малых агрегатов молекул воды, модель пустот, смешанные модели разнovidностей молекул воды, модель льдоподобных кластеров, «мерцающих» кластеров и др. Большое внимание в последние годы привлекает модель искаженных водородных связей, в соответствии с которой в жидкой воде, как и во льду, сохраняется тетраэдрический порядок в расположении молекул, и наблюдается лишь небольшое изменение расстояний между молекулами воды (или их радиуса). Считается, что модели искаженных водородных связей находятся в согласии с большинством известных экспериментальных данных о структуре воды (Крайнов и др., 2004).

2.2. Химические и физические свойства природных вод

Аномальные физические свойства воды. Вода в гидрогеохимических системах существует в трех агрегатных состояниях: жидком, твердом (лед), газообразном (водяной пар). Особое место в подземной гидросфере (при давлении в $n \cdot 100$ МПа) занимает вода в надкритическом состоянии (водный флюид). Строением молекулы воды и особенностями ее структуры объясняются аномальные свойства воды и ее уникальность как растворителя (табл. 2.2.1).

Растворенные в воде вещества изменяют ее структуру и свойства, заполняя пространство внутри кристаллической решетки воды. Так, электропроводность растворов обычно возрастает в десятки тысяч раз благодаря появлению в воде ионов. В соленой воде снижается температура ее замерзания: морская вода замерзает при температуре $-1,9$ °С, а близкий к насыщению раствор CaCl_2 – при -36 °С.

С увеличением температуры и давления вязкость воды уменьшается, что обеспечивает ее подвижность в глубоких водоносных горизонтах с высокими пластовыми давлениями.

Таблица 2.2.1
Свойства воды (по Хорну Р., 1975; Крайнову С. Р. и др., 2004)

Свойства жидкой воды, насыщенного пара	Изменение свойств с ростом температуры и давления вдоль двухфазной кривой жидкость – насыщенный пар	Сравнительная характеристика
Плотность воды, г/см ³ 0,998 насыщенного пара, г/дм ³ , при 20 °С 0,0173	Плотность жидкой воды уменьшается, плотность насыщенного пара возрастает, достигая 0,322 г/см ³ в критической точке (374 °С и 22,1 МПа)	С увеличением солёности до 300 г/кг плотность увеличивается до 1,2–1,3 г/см ³ в зависимости от состава водного раствора
Теплоемкость при 0 °С, Дж · г ⁻¹ · град ⁻¹ воды 4,22 пара 1,87	Для жидкой воды проходит через минимум, для пара возрастает	Высокая по сравнению с другими веществами
Скрытая теплота плавления льда, кДж/г 0,3		

Скрытая теплота испарения воды при 100 °С, кДж/г 2,26	Убывает, стремясь к нулю в критической точке	
Коэффициент объемного расширения, град ⁻¹ при 0 °С $-3,4 \cdot 10^{-5}$ при 10 °С $9 \cdot 10^{-5}$	Температура максимальной плотности для чистой воды 4 °С	Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солёности
Коэффициент поверхностного натяжения, при 0 °С, Н/м $75,65 \cdot 10^{-3}$	Убывает, стремясь к нулю в критической точке	Высокий по сравнению с другими жидкостями
Вязкость при 0 °С, мПа·с 1,792	Уменьшается с температурой	С ростом солёности возрастает
Диэлектрическая проницаемость при 25 °С 78,3	Уменьшается с температурой	Наиболее высокая для жидкостей
Электролитическая диссоциация при 25 °С, г-ион Н ⁺ и ОН ⁻ в кг воды 10^{-7}	Для жидкой воды проходит через максимум	При сверхкритических параметрах убывает с температурой и возрастает с давлением
Электропроводность при 0 °С, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ $0,68 \cdot 10^6$	Возрастает с температурой	Резко возрастает при растворении неорганических веществ
Теплопроводность при 0 °С, МВт·м ⁻¹ ·град ⁻¹ 561	Уменьшается с температурой	Наиболее высокая для жидкостей
Растворяющая способность	Увеличивается для сильных электролитов (галит, сильвин), проходит через максимум для многих оксидов (кварц и др.), убывает для сульфатов, карбонатов	Вода обладает наиболее высокой растворяющей способностью к неорганическим веществам благодаря высокой диэлектрической проницаемости
Прозрачность		Относительно велика

К физическим свойствам подземных вод относят мутность (прозрачность), цветность, запах и вкус, температуру, плотность, вязкость, электропроводность и радиоактивность.

Мутность воды зависит от наличия взвешенных частиц величиной более 100 нм (10^{-7} м) и выражается их массой на единицу объема воды (мг/дм³).

Прозрачность – величина обратная мутности. Прозрачность выражается предельной высотой столба воды (см) в градуированном цилиндре с плоским дном, при которой возможно чтение

стандартного шрифта, расположенного на расстоянии 4 см от дна цилиндра, или виден крест с толщиной линии 1 мм. Более точно оценка прозрачности (мг/дм^3) проводится фотометрическим путем сравнения со стандартными эталонными суспензиями каолина. Вода, используемая для хозяйственно-питьевого водоснабжения, должна иметь прозрачность «по шрифту» не менее 30 см и по «кресту» на менее 300 см, по стандартной шкале – не более $1,5 \text{ мг/дм}^3$. Для визуального определения степени мутности или прозрачности воды употребляют термины: прозрачная, слабоопалесцирующая, опалесцирующая, слегка мутная, мутная и сильно мутная. Опалесценция может возникать при наличии тонких взвесей и коллоидов гидроксидов алюминия и железа, кремнекислоты, органических веществ, т. е. частиц размерами от 1 до 100 нм.

Подземные воды обычно бесцветны. Окраску воде (от слабожелтой до бурой) придают гуминовые и фульвокислоты, а также их растворимые соли, в первую очередь гуматы и фульваты окисного железа. Зеленоватую или красноватую окраску имеют воды, обогащенные соответствующими микроорганизмами, например водорослями, зеленовато-голубую – закисным железом и сероводородом. Цветность определяют фотометрически в градусах цветности по шкале стандартных растворов (смесь бихромата калия и сульфата кобальта), имитирующих цвет природной воды.

Запах и вкус воды зависят от содержания в ней газов, минеральных и органических веществ (в том числе продуктов жизнедеятельности микроорганизмов). Определение интенсивности запаха и вкуса проводится органолептически при температурах 20 и 60 °С и оценивается по пятибалльной шкале (0 – нет, 1 – очень слабая, 2 – слабая, 3 – заметная, 4 – отчетливая, 5 – очень сильная). Для вкуса существуют четыре основных определения: соленый, кислый, сладкий, горький. Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами и уточняют основные понятия, например металлический, содовый и др.

Температура подземных вод является важнейшим показателем генезиса вод и глубины их циркуляции. Температуры подземных вод изменяются в широком диапазоне от -5 до $+400$ °С и более. Существуют несколько классификаций подземных вод по температуре. Более подробно температурный режим подземных вод будет рассмотрен в главе «Гидрогеотермия».

Плотность чистой воды при 25 °С и давлении 101,325 кПа составляет 0,99797 г/см³. Плотность меняется в зависимости от температуры, давления, количества растворенных, взвешенных веществ и газов. Плотность рассолов подземных вод Сибирской платформы достигает 1,5 г/см³. Определение плотности воды всегда проводят при точно измеренной температуре (ориентировочно – с помощью ареометра, точно – весовым методом) и затем с помощью температурных коэффициентов для электролитов-аналогов пересчитывают на температуру воды в пласте.

Относительная плотность (ρ_{4}^{20}) – это отношение плотности вещества при температуре 20 °С к плотности дистиллированной воды при температуре 4 °С. Плотность химически чистой воды при температуре 4 °С – 0,999973 г/см³, обычно ее принимают равной 1 г/см³. Принимая плотность воды $\rho_{4}^{20} = 1$ г/см³, считают, что относительная плотность численно совпадает с плотностью вещества при 20 °С.

Коэффициент объемного теплового расширения (α) показывает, какую часть первоначального объема тела при 0 °С составляет изменение объема при изменении температуры на 1 °С. При увеличении температуры от 0 до 4 °С вода уменьшается в объеме, а при дальнейшем ее росте равномерно увеличивается. Коэффициент объемного расширения воды составляет 1/град.: в интервале 4–10 °С – $6,5 \cdot 10^{-3}$, в интервале 10–20 °С – $15 \cdot 10^{-5}$, в интервале 65–70 °С – $58 \cdot 10^{-5}$.

Вязкость (внутреннее трение) имеет большое значение для процессов фильтрации. Единицей динамической вязкости в системе СИ служит 1 Паскаль/секунда (1 Па·с) – вязкость такой среды, в которой при давлении сдвига 1 Па разность скоростей ламинарного движения жидкости на расстоянии 1 м составляет 1 м·с. В гидрогеологической литературе ранее употреблялась единица вязкости 1 сантипуаз (1 сП = 10^{-3} Па·с), для которой эталоном являлась вязкость чистой воды при 20 °С. При 0 °С чистая вода характеризуется вязкостью $1,79 \cdot 10^{-3}$ Па·с, при 100 °С – $0,28 \cdot 10^{-3}$ Па·с, т. е. в 6 раз меньше. Вязкость пара почти в 200 раз меньше, чем у воды. При одной и той же температуре рассолы характеризуются большей вязкостью, чем пресная вода. Исследования структуры и свойств воды обнаружили незакономерность изменения вязкости воды с повышением давления: в интервале температур 0–30 °С она

несколько уменьшается, затем длительное время практически не изменяется и начинает увеличиваться, как и у всех жидкостей, лишь по достижении давления порядка 10^8 Па (1000 атм.). Вязкость воды уменьшается с ростом температуры.

Существует также понятие кинематической вязкости – величина динамической вязкости, отнесенная к плотности жидкости. Кинематическая вязкость измеряется в стоксах ($1 \text{ С} = 1 \text{ см}^2/\text{с}$).

Сжимаемость вод определяется как изменение объема воды под действием давления. Коэффициент сжимаемости β показывает, насколько уменьшается объем воды при увеличении давления на 100 кПа:

$$\beta = (V_0 - V_p) / V_0 \cdot \Delta p,$$

где V_0 – начальный объем жидкости; V_p – объем жидкости при увеличении давления на Δp .

Коэффициент сжимаемости зависит от газонасыщенности, температуры и химического состава вод.

Сжимаемость воды с растворенным газом приближенно вычисляется по формуле: $\beta_2 = \beta (1 + 0,05 G)$, где G – газонасыщенность.

Для оценки суммарного воздействия давления, температуры и газонасыщенности на подземные воды используют объемный коэффициент. Объемный коэффициент – это отношение удельного объема жидкости V_{nl} в пластовых условиях к удельному объему V_n той же жидкости при давлении 100 кПа и температуре 20 °С: $b = V_{nl} / V_n$. Природные воды характеризуются объемными коэффициентами порядка 1–1,2.

Электропроводность подземных вод определяется тем, что они являются растворами электролитов. О величине электропроводности судят по удельному электрическому сопротивлению, т. е. сопротивлению в Омах такого проводника электрического тока, длина и сечение которого равны единице. При геофизических работах за единицу удельного сопротивления берут 1 Ом·м. Подземные воды обычно характеризуются величинами удельных сопротивлений от 0,02 до 1 Ом·м. С увеличением температуры и степени минерализации удельное сопротивление уменьшается.

Радиоактивность подземных вод определяется содержанием в них растворенных соединений урана, радия, а также инертных газов: нерadioактивного гелия и радона, являющегося эманацией радия. Единицей радиоактивности в системе СИ является бекке-

рель (Бк) – активность нуклида 1 распад в 1 с. Радиоактивные свойства подземных вод по отношению к объему принято выражать в удельных единицах. В гидрогеологической литературе можно встретить различные, в том числе устаревшие, единицы радиоактивности: 1 эман/л = 0,28 ед. Махе = $1 \cdot 10^{-10}$ Ки/л (кюри на литр) или 10 нКи/л (нанокюри на литр) = 3,7 Бк/дм³ (Всеволожский, 2007). Подземные воды могут содержать значительные количества радона – от 1–30 в кислых магматических породах и иногда осадочных породах до 150 тыс. Бк/дм³ в зоне окисления урановых месторождений. Воды с содержанием радона 1–70 Бк/дм³ используются в бальнеологических целях.

Гелий, представляющий собой продукт распада радиоактивных элементов, непрерывно образуется в земной коре и мигрирует к поверхности по относительно проницаемым зонам. В процессе гелиевой съемки маркируются разломы земной коры и узлы их пересечений, выявляются особенности строения фундамента и перекрывающих отложений. Гелий используется так же, как индикатор при поисках месторождений радиоактивных минералов.

Радиоактивность подземных вод, содержащих уран и радий, всегда связана с содержанием их в водовмещающих породах. Поэтому максимальной радиоактивностью характеризуются воды кислых магматических пород, а наименьшей – осадочных пород.

Магнитная восприимчивость характеризует способность вещества намагничиваться в магнитном поле. Установлено, что под воздействием магнитного поля происходит перестройка молекул воды, приводящая к изменению ее свойств (Карцев и др., 1992). Вода становится лучшим растворителем, резко уменьшается выпадение солей в осадок. Такая вода может использоваться при разработке нефтяных месторождений.

2.3. Состав подземных вод

Природные воды представляют собой сложные водные растворы. В их составе выделяются: макро- и микрокомпоненты, газы, органические вещества, микроорганизмы (живое вещество). Большое значение имеют изотопы химических элементов, как самой воды, так и растворенных веществ. В настоящее время в под-

земных водах различными методами анализа определяется более 85 химических элементов таблицы Менделеева, характеризующих общий химический тип воды, ее свойства и имеющих то или иное научное и практическое значение.

В соответствии со стандартом природные воды по величине минерализации (г/кг) делят на следующие группы: пресные (до 1), солоноватые (от 1 до 25), соленые (от 25 до 50) и рассолы (выше 50)⁴. Рассолы, по И. К. Зайцеву (1986), делятся на: весьма слабые (менее 70), слабые (70–140), крепкие (140–270), весьма крепкие (270–350) и сверхкрепкие (более 350).

Неорганические (минеральные) вещества. Состав растворенных в подземных водах природных соединений определяется, прежде всего, составом литосферы и распространенностью отдельных составляющих ее элементов (рис. 2.3.1). Распространенность и содержание минеральных веществ в подземных водах различны, в связи с чем среди них выделяются макро- и микрокомпоненты.

Макрокомпоненты определяют химический тип воды, ее общую минерализацию M (сухой остаток) и название по общему химическому составу. Основными макрокомпонентами являются наиболее распространенные в земной коре катионогенные (Ca, Mg, Na, K, Fe) и анионогенные (Cl, S, C, Si) элементы. Устойчивость и возможность накопления в водах данной минерализации отдельных макрокомпонентов определяются растворимостью соединений, образованных главными катионогенными элементами с главными анионогенными. Увеличение минерализации подземных вод происходит за счет появления в растворах все более растворимых соединений. Наиболее минерализованными (M до 760 г/л) являются сверхкрепкие хлоридные кальциевые рассолы, а наименее ($M < 10$ мг/л) – ультрапресные гидрокарбонатные кальциевые и гидросиликатные кальциевые воды.

Микрокомпоненты содержатся в подземных водах, как правило, в незначительных количествах, определяемых миллиграммами, микрограммами и долями микрограммов в 1 л. Иногда их концентрации достигают количеств, соизмеримых с макрокомпонентами. В этом случае они входят в формулу химического состава

⁴ В практике для разделения соленых вод и рассолов применяется также величина 35 г/кг.

ва воды, определяя ее общий химический тип. Многие микрокомпоненты (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Al, Be, Mo, As, Se, Sr, F и др.) должны обязательно определяться в пресной питьевой воде в соответствии с САНПиНом и ГОСТом «Вода питьевая», так как от них зависят токсикологические и органолептические показатели воды. Причем в эти нормативные документы включены далеко не все микрокомпоненты, содержащиеся в подземных питьевых водах, хотя их повышенные концентрации, не безвредные для организма человека, формируются естественным путем и не связаны с какими-либо загрязнениями (Cd, Hg, Cr, Sn, Co, Ni, Th, В и др.).

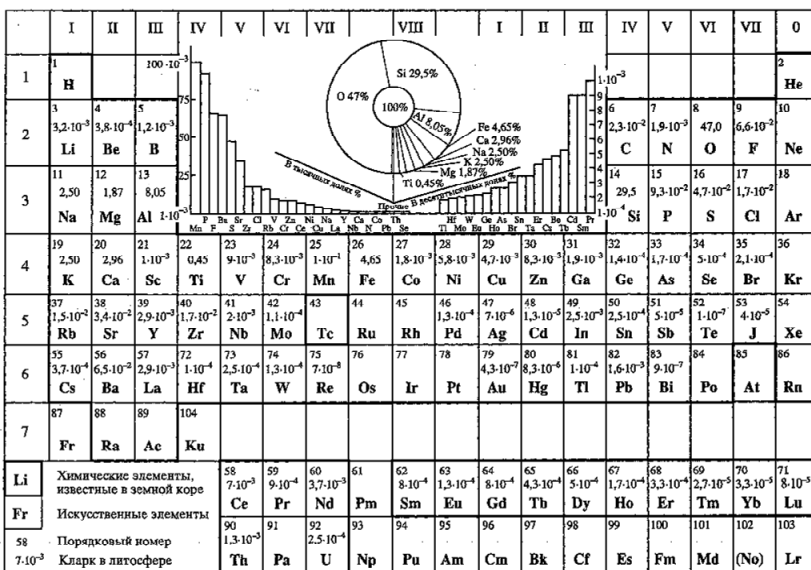


Рис. 2.3.1. Кларки твердой земной коры (по Виноградову А. П., 1962)

Многие типы минеральных вод оказывают на организм человека лечебное воздействие именно благодаря содержанию в них биологически активных микрокомпонентов (Fe, Br, I, B, F, As, Si). Из промышленных вод извлекаются такие микрокомпоненты, как I, Br, B, Li, Rb, Sr и др. Общее число микрокомпонентов, уже извлекаемых из подземных вод в промышленных масштабах и перспективных для извлечения в ближайшем будущем, составляет около 30. Широкое применение при гидрогеохимических поисках

месторождений полезных ископаемых находят такие микрокомпоненты, как Ag, As, Au, B, Cu, F, Fe, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Ti, V, Zn, U, Ra (всего более 50 элементов). Максимальное содержание микрокомпонентов в кислых и щелочных водах рудных месторождений может достигать граммовых количеств. В кислых водах может содержаться (г/л): Al до 13; As до 1,5; Co до 3,6; Cu до 45; Fe до 47; Ni до 30; Zn до 50, а в щелочных водах Al до 1, F до 15, Si до 13.

Органические вещества. В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений. Компонентами органических веществ являются представители всех химических групп (углеводы, белки, липиды) и классов (карбоновые кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, эфиры), изучаемых в органической химии.

Важнейшие характеристики водорастворенных органических веществ – величина их общего количества и содержание химических элементов, входящих в состав индивидуальных органических соединений ($C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$).

Наиболее точной характеристикой общего содержания органических веществ в подземных водах является величина $C_{орг}$. При этом важно, чтобы метод его определения учитывал все формы, виды и состояния органических веществ: истинно растворенные и коллоидные, летучие и нелетучие, кислые, основные, нейтральные и т. д. Иногда определяют $C_{орг}$ в какой-либо составной части органических веществ, например, битумной $C_{орг}$ (бит), хлороформной $C_{орг}$ (хлор), нелетучей $C_{орг}$ (нелет) и др. Общее содержание органических веществ приведено в табл. 2.3.1.

Таблица 2.3.1

Среднее содержание $C_{орг}$ (общ) в различных подземных водах
(по Швецу В. М., 1973)

Подземные воды	Области	Наличие и тип месторождений горючих ископаемых	$C_{орг}$, мг/л
Грунтовые	Гумидные	Нет	35
	Аридные	Нет	25
Глубокие напорные	Ненефтегазоносные	Нет	40
	Нефтегазоносные	Газовые	35
		Нефтяные:	
		а) непродуктивные горизонты	60
		б) за контуром нефтеносности	110
в) в контуре нефтеносности	375		
	Газоконденсатные	800	

Определение индивидуальных органических соединений в подземных водах часто затруднено из-за их низких (следы) концентраций. Поэтому широкое применение нашли методы фракционирования и концентрирования (перегонка с водяным паром, вымораживание, выпаривание, диализ, экстракция и др.), позволяющие анализировать отдельные, сконцентрированные и выделенные группы веществ или индивидуальные соединения инструментальными количественными методами газовой хроматографии, спектроскопии и др. В настоящее время в подземных водах количественно определяют как индивидуальные органические соединения (например, различные органические кислоты – уксусную, муравьиную, масляную и др.; различные ароматические углеводороды – бензол, толуол, этилбензол и др.), так и группы соединений (например, битумы, смолы, гумусовые вещества и др.).

Большое значение в органической гидрогеохимии имеют гумусовые вещества. Среди них выделяют высокомолекулярные соединения сложного строения – гуминовые кислоты и фульвокислоты. Наряду с типичными для органических кислот карбоксильными группами COOH , обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат гидроксильные (ОН), метоксильные ($\text{O}-\text{CH}_3$) и карбонильные (СО) группы. Это определяет активное участие гумусовых веществ в комплексообразовании. Содержание индивидуальных соединений и групп органических веществ в подземных водах изменяется в следующих пределах, мг/л:

Жирные кислоты	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^3$
Нафтенновые кислоты	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^2$
Битумы	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^2$
Фенолы	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Бензол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Толуол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Аминокислоты ($N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$
Амины ($N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$
Спирты	$n \cdot 10^{-3} - n$
Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$
Сложные эфиры	$n \cdot 10^{-0} - n \cdot 10^1$

Содержание и закономерности распространения органических веществ зависят от геолого-гидрогеологических, физико-химических

и других условий. Среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в различных типах подземных вод приведено в табл. 2.2, из которой видно, что максимальное содержание органического вещества характерно для вод нефтегазовых месторождений, а минимальное – для грунтовых вод аридных областей. В составе органического вещества нефтяных вод преобладают летучие кислые соединения, такие как низкомолекулярные жирные кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая и др.). Их количество максимально в водах газоконденсатных месторождений (> 3000 мг/л). Во всех других водах (вне нефтегазовых месторождений) преобладают летучие нейтральные соединения – эфиры, низкомолекулярные спирты, амины, углеводы и др. Широко распространены (во всех типах подземных вод) гумусовые вещества (гуминовые кислоты и фульвокислоты), масла, смолы, высокомолекулярные кислоты, которые могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе водорастворенных органических соединений.

Основными источниками поступления органических веществ в подземную воду являются горные породы, почвы, нефтяные залежи. Часть органических веществ поступает в подземную воду в готовом виде. Это в основном химически и биологически стойкие соединения типа гумусовых веществ, фенолов, углеводородов и др. Другая часть является продуктом сложных физико-химических и биохимических превращений.

Все содержащиеся в подземных водах органические вещества в той или иной степени участвуют в био- и геохимических процессах. Так, они играют важную роль в образовании органических миграционных форм элементов. Многие химические элементы вступают в химическое взаимодействие с органическими веществами, образуя прочные комплексные, элементоорганические соединения. Этот процесс играет существенную роль в переводе элементов из породы в водный раствор, в изменении миграционной способности элементов. Все это в конечном итоге проявляется в формировании химического состава подземных вод.

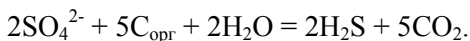
Микрофлора подземных вод. Все микроорганизмы подразделяются на микроскопические одно- и многоклеточные животные (простейшие) и растения (водоросли, бактерии, дрожжи и плесени). Размеры их варьируют от долей до десятков и сотен микрометров (10^{-6} м).

Из микроорганизмов в подземных водах наибольшее значение имеют бактерии, хотя обнаружены также микроскопические водоросли, простейшие и вирусы. К группе бактерий относится большая часть одноклеточных микробов.

Для своей жизнедеятельности бактерии используют питательные вещества, среди которых могут быть практически все органические соединения (жиры, углеводы, протеины, целлюлоза, хитин, углеводороды и др.), а также минеральные вещества, газы и вода. Энергию для развития бактерии получают в процессе биологического окисления, заключающегося в переносе водородных атомов и электронов с молекул субстрата (доноров водорода) на другие вещества (акцепторы водорода).

Различают аэробные и анаэробные бактерии. Первые развиваются при наличии свободного кислорода в воде, а вторые – при его отсутствии. В последнем случае анаэробы используют сульфаты, нитраты, углекислоту и другие кислородсодержащие вещества. Выделяют также факультативные аэробы, способные развиваться как в присутствии, так и в отсутствии свободного кислорода.

По характеру обмена веществ бактерии разделяются на автотрофные и гетеротрофные. Автотрофы в своей жизнедеятельности используют энергию фото- и хемосинтеза. При этом углерод, необходимый для построения углеродных клеток, они берут из CO_2 , а источником водорода для них являются газообразный H_2 или водород, содержащийся в H_2O , H_2S , NH_3 . В геохимических процессах формирования подземных вод большее значение имеют хемоавтотрофы. Примерами результатов деятельности таких автотрофных микроорганизмов служат микробиологическое восстановление S^{6+} из SO_4^{2-} в S^{2-} , т. е. в H_2S ($\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$), микробиологическое восстановление C^{4+} из CO_2 в C^+ , т. е. в CH_4 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Гетеротрофы для построения своего организма нуждаются в готовых органических соединениях. Например, восстановление S^{6+} в S^{2-} с помощью деятельности гетеротрофных микроорганизмов выглядит следующим образом:



В подземных водах распространены обе группы бактерий, но преобладают гетеротрофы.

Большинство бактерий лучше всего развивается в пределах рН от 6 до 7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильноокислых, и в сильнощелочных средах ($1 > \text{pH} > 10$).

В грунтовых и пресных водах зоны активного водообмена артезианских бассейнов наблюдается интенсивное развитие гнилостных, сапрофитных, окисляющих фенол, денитрифицирующих, клетчатковых и метанообразующих бактерий. Слабо развиваются в этих водах бактерии, окисляющие водород, и еще слабее – десульфурирующие, тионовокислые и метаноокисляющие бактерии. Общее число бактерий изменяется от нескольких тысяч до миллиона клеток в 1 мл воды, количество микроскопических водорослей и простейших достигает сотен и тысяч в 1 л воды (Крайнов и др., 2004).

Число бактерий в воде зависит главным образом от наличия в ней питательных веществ, в том числе органических соединений. По данным С. И. Кузнецова и других (1962), развитие бактерий происходит уже при концентрации органических веществ 0,1 мг/л. В подземных водах их фактическое содержание всегда значительно выше этой величины и составляет единицы и десятки миллиграммов на литр, что вполне обеспечивает развитие бактерий питательным веществом. Чем выше содержание $C_{\text{орг}}$ в водах, тем активнее развивается в них микрофлора.

На развитие бактерий в подземных водах влияют термобарические условия. Для специфической группы термофилов нижний предел температуры, при котором возможен их рост, равен 37 °С, а оптимальная температура составляет 50–60 °С. Верхний предел температуры, при котором еще может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, равен не более 100 °С, а нижний – 3 °С.

Давление способствует развитию некоторых бактерий. Так, опытами установлено, что развитие *Vibrio desulfuricans* активизируется при температуре 30 °С и повышении давления от 0,1 до 100 МПа, затем резко падает.

Минерализация воды и ее химический состав практически мало влияют на жизнедеятельность микрофлоры. Существует ряд микроорганизмов, способных развиваться при концентрации солей до 300 г/л и более. Отмечено угнетающее влияние на рост бактерий некоторых катионов, среди которых в первую очередь следует назвать серебро, ртуть, медь, свинец и др. Содержащиеся в под-

земных водах бактерии выполняют большую геохимическую работу, видоизменяя химический и газовый состав вод. Например, аэробные сапрофиты (учитываемые при росте на питательной среде) разлагают легкоусвояемые органические соединения белкового и углеводного характера; гнилостные бактерии, используя белковые вещества, образуют H_2S и H_2 ; денитрифицирующие бактерии восстанавливают нитраты до газообразного азота, а нитрификаторы окисляют аммиак до нитратов и нитритов; тионовокислые бактерии окисляют тиосульфаты или H_2S до сульфатов и т. д. Продуктами метаболизма бактерий могут быть также токсины, ферменты, антибиотики и др. Подчеркнем, что многие развивающиеся в подземных водах бактерии безвредны для здоровья человека и даже участвуют в бактериальной очистке вод от загрязнения (Крайнов и др., 2004).

Газы. Газы и воды находятся в постоянном обмене: природная вода ↔ природные газы. Различают сорбированные, растворенные и свободные газы. Между свободными и растворенными газами существует динамическое равновесие, которое нарушается при изменении температуры и давления. Основными газами подземных вод являются: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , C_nH_{2n+2} , H_2 , NH_3 , He, Rn, Ne, Ar, Xe, Kr. По происхождению газы делятся на следующие основные группы: 1) воздушные (N_2 , O_2 , CO_2 , Ne, Ar), проникающие в литосферу из атмосферного воздуха; 2) биохимические (CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , O_2 , ТУ – тяжелые углеводороды), образующиеся при разложении микроорганизмами органических и минеральных веществ; 3) химические (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO, N_2 , HCl, HF, SO_2 , NH_3), образующиеся в результате взаимодействия воды и породы при нормальных и высоких давлениях и температуре⁵; 4) радиоактивные и продукты ядерных реакций (He, Rn).

Концентрация газов в подземных водах (*газонасыщенность*) – это количество (приведено к 0 °С и нормальному давлению (760 мм рт. ст.)) газа, растворенного в одном объеме воды. Газонасыщенность выражается: а) в весовых единицах – число граммов или миллиграммов газа, растворенного в 1 л воды (г/л, мг/л); б) в объемных единицах – число миллилитров газа в 1 л воды (мл/л, см³/л) или число кубометров газа на кубометр воды (м³/м³). Для пересче-

⁵ HCl и HF в условиях земной коры существуют в газообразном состоянии только в вулканических эксгаляциях.

та миллилитров газа в миллиграммы нужно объем газа (приведенный к нормальным условиям) в миллилитрах умножить на коэффициент, равный относительной молекулярной массе газа, разделенной на 22,414.

Давление насыщения (или упругость) газа – это давление, которое удерживает газ в водорастворенном состоянии. В СИ выражается в мегапаскалях (1 атм = 0,10132 МПа).

Коэффициент растворимости газа (бунзеновский коэффициент) – это количество (приведено к 0 °С и нормальному давлению) газа, насыщающего единицу объема жидкости при тех же условиях, но пересчитанное к давлению газа над жидкостью, равному 0,1 МПа. Практически для насыщения жидкости потребуется во столько раз больше объемов газа, во сколько раз давление больше атмосферного.

Коэффициент насыщения подземных вод газами представляет собой отношение давления газа к гидростатическому давлению воды (P_2 / P_6). При давлении газа более гидростатического давления ($P_2 / P_6 > 1$) газ выделяется в свободную фазу.

Растворимость газов в подземных водах. По закону Генри количество газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорционально давлению газа (или парциальному давлению в смеси газов). В соответствии с этим законом давление насыщения газа в данном объеме жидкости прямо пропорционально объему растворенного газа: $P_2 = \chi \cdot V$ (где χ – бунзеновский коэффициент).

Как видно из данных, приведенных в табл. 2.3.2, при повышении температуры растворимость газов уменьшается. Однако при дальнейшем повышении температуры она растет (рис. 2.3.2). Зависимость растворимости газов от температуры и давления показана в табл. 2.3.3. С ростом минерализации подземных вод растворимость газов уменьшается.

Содержание водорастворенных газов в подземных водах изменяется от $n \cdot 10$ до $n \cdot 10^3$ мл/л и зависит от растворимости газа и многих природных факторов: источника поступления газа, температуры, давления, минерализации и химического состава вод. Максимальные достоверные содержания наиболее изученных и геохимически важных газов следующие: O_2 – 20 мг/л, H_2S – более 37 г/л, CO_2 – 40 г/л, $CH_4 + TУ$ – 13 тыс. см³/л (10 г/л), N_2 – 1200 мл/л (1,5 г/л), H_2 – 1500 мл/л (135 мг/л), He – 11 мл/л (2 мг/л).

Таблица 2.3.2

Растворимость газов в воде

Газ	Температура, °C					
	0	10	20	30	40	50
Азот, N ₂	23,5	18,6	15,5	13,4	11,8	10,9
	29,4	23,3	19,4	16,8	14,8	13,6
Водород, H ₂	21,7	19,8	18,2	17,2	16,6	16,3
	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1	20,9
Кислород, O ₂	69,9	54,3	44,3	37,3	33,0	29,9
	55,6	41,8	33,1	27,6	23,7	21,3
Метан, CH ₄	39,9	30,0	23,7	19,8	17,0	15,3
	4670	3400	2580	2040	1660	1390
Сероводород, H ₂ S	7104	5172	3925	3103	2525	2114
	1710	1190	878	665	530	436
Диоксид углерода, CO ₂	3360	2328	1725	1306	1041	857

Примечание. Над чертой приведена растворимость газа в 1 л воды, в мл; под чертой – растворимость газа в 1 л воды в мг; объем газа приведен к 0 °C и нормальному давлению (при парциальном давлении газа, равном нормальному)

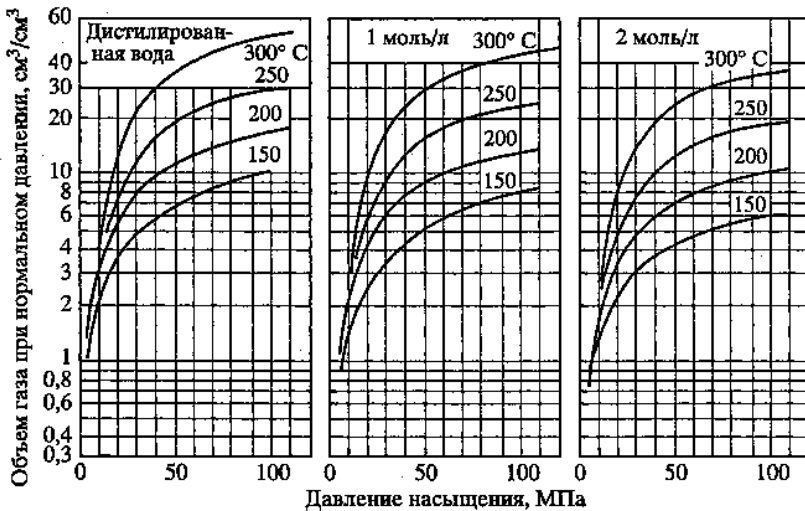


Рис. 2.3.2. Растворимость метана в подземных водах при различных минерализации, температуре и давлении насыщения

Таблица 2.3.3

Растворимость газов в воде (в мл/л) при высоком давлении
в зависимости от температуры

Давление газа, МПа	Азот			Аргон		Водород			
	Температура, °С								
	25	50	100	25	50	25	50	100	
5	0,674	0,533	0,516	1,43	1,10	0,867	0,809	0,911	
10	1,264	1,011	0,986	2,60	2,00	1,728	1,612	1,805	
20	2,257	1,830	1,822	4,52	3,56	3,39	3,16	3,54	
40	3,650	3,125	3,171	7,20	5,90	6,57	6,16	6,84	
100	7,15	6,12	6,26			15,20	14,40	15,77	
Давление газа, МПа	Гелий		Диоксид углерода						
	Температура, °С								
	25	75		25	50	100	200	300	
5	0,433	0,489		27,23	17,25	10,18	–	–	
10	0,849	0,970		31,75	25,63	17,67	15,2	–	
20	1,68	1,907		35,03	29,14	25,69	30,7	35,4	
40	3,241	3,366		38,62	33,29	32,39	50,4	111,3	
100	7,263	8,251							
Давление газа, МПа	Метан			Этан			Пропан		
	Температура, °С								
	60	100	160	60	100	160	60	100	160
5	0,93	0,84	1,24	0,75	0,69	1,04	0,27	0,35	0,49
10	1,70	1,58	2,39	0,93	0,99	1,64	0,28	0,38	0,62
20	2,75	2,71	4,10	1,08	1,37	2,33	0,29	0,41	0,72
40	4,17	4,18	6,70	1,25	1,55	2,95	–	–	–
60	5,04	5,18	8,60	1,37	1,75	3,35	–	–	–

Наиболее химически активными в подземных водах являются кислород, углекислота, сероводород, водород. Содержание *растворенного кислорода* в подземных водах обычно изменяется от < 1 до 20 мг/л. Он расходуется на различные окислительные процессы, и поэтому с глубиной, т. е. по мере удаления от атмосферы и зон фотосинтеза, его содержание в подземных водах уменьшается. Тем не менее, известно присутствие кислорода в подземных водах на глубинах до 1 тыс. м и более.

Количество *растворенной* в подземных водах *углекислоты* $\text{CO}_2(\text{св})$ изменяется в зависимости от мощности источника ее поступления (биохимические, термометаморфические и другие процессы), химического состава подземных вод и термобарических условий среды. В грунтовых водах содержание растворенной уг-

лекислоты обычно изменяется от нескольких миллиграммов на литр до нескольких десятков миллиграммов на литр. В глубоких пластовых и трещинно-жильных водах содержание углекислоты может достигать десятков граммов на литр. Максимальное достоверное содержание растворенной углекислоты в подземных водах составляет 40 г/л, оно зафиксировано в углекислых водах района Кавказских минеральных вод (КМВ) на глубине 1300 м (Крайнов и др., 2004). Углекислота имеет важное значение в формировании геохимического облика подземных вод, так как образование гидрокарбонатов в них связано с реакцией $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$; или $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$.

Сероводород является одной из многочисленных форм присутствия серы в подземных водах (SO_4^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , HSO_4^- , HS^- , H_2S). Наиболее высокое содержание H_2S известно в подземных водах нефтегазоносных провинций, а также в водах серных месторождений.

Метан и тяжелые углеводороды наиболее распространены в подземных водах нефтегазоносных провинций, краевых прогибов и межгорных впадин.

В последние годы в связи с глубоким бурением в нефтегазоносных провинциях получены новые и часто уникальные сведения о распространении метана (и тяжелых углеводородов), азота, водорода и гелия в подземных водах глубоких структур земной коры.

Растворимость метана в воде при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С мала, поэтому его высокое содержание характерно только для высоконапорных подземных термальных вод глубоких горизонтов земной коры. Максимальное содержание метана и тяжелых углеводородов (ТУ) составляет > 10 тыс. см³/л. В подземных водах Терско-Сунженского антиклинория (Восточное Предкавказье) содержание метана и ТУ достигает 12 858 см³/л.

Растворенный азот широко распространен в пластовых подземных водах нефтегазоносных провинций и трещинно-жильных термальных водах в зонах альпийской тектонической активизации. Растворимость азота в воде при давлении 0,1 МПа и 25 °С мала, поэтому его высокие содержания известны преимущественно в высокотермальных и высоконапорных водах. Наиболее высокая концентрация азота обнаружена в подземных водах глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций, где максимальное содержание составляет > 1000 мл/л (> 1,25 г/л). В подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья на глубине 3200 м об-

наружен азот в концентрации 1210 мл/л (1,5 г/л). Преобладающие содержания азота в подземных водах нефтегазоносных структур составляют десятки и сотни миллилитров на литр, а в трещинно-жильных термальных водах в зонах тектонической активизации – 10–15 мл/л (12,5–19 мг/л).

В последнее время в газовом составе подземных вод все чаще обнаруживают *водород*. Его высокие концентрации известны в термальных и углекислых водах в зонах альпийской складчатости и современного магматизма, а также в подземных водах нефтегазоносных структур и районов галогенных формаций. Обычно содержание растворенного водорода в подземных водах нефтегазоносных структур составляет единицы, десятки, реже сотни миллилитров на литр; в уникальных случаях – более 1000 мл/л (90 мг/л). Так, в глубоких подземных водах юрских водоносных горизонтов в Предкавказье обнаружено 1513 мл/л (135 мг/л) H_2 .

И, наконец, в отдельных геохимических типах подземных вод обнаружены высокие концентрации гелия и других редких газов. Фоновое содержание гелия в подземных водах составляет $n \cdot 10^{-5}$ мл/л ($n \cdot 10^{-4}$ мг/л). В трещинно-жильных подземных водах в зонах тектонической активизации содержание гелия может достигать $n \cdot 10^{-2}$ мл/л ($n \cdot 10^{-3}$ мг/л), но в последнее время обнаружены его высокие концентрации и в глубоких подземных водах структур, сложенных осадочными породами ($n \cdot 10^{-1}$ мл/л). Максимальное достоверное содержание гелия в подземных водах достигает 10 мл/л (~ 2 мг/л).

В зависимости от геохимических условий формирования в подземных водах, существуют различные парагенетические ассоциации газов. Так, для подземных вод нефтегазоносных структур в краевых прогибах и межгорных впадинах характерен парагенезис $CH_4 + TU, H_2S, N_2$, реже CO_2 . В этом парагенезисе обычно преобладает CH_4 ($> 50\%$). Для подземных вод активных в тектономагматическом отношении районов Альпийского пояса характерен парагенезис CO_2, N_2, H_2S, CH_4 , обычно при значительном преобладании CO_2 ($> 90\%$). Для подземных трещинно-жильных вод зон тектонической активизации наиболее типичен парагенезис N_2, O_2, He (и другие благородные газы), CH_4 , но при значительном преобладании N_2 ($> 90\%$). Разнообразные парагенезисы газов формируются в подземных водах районов активного современного магматизма. Для таких вод характерны парагенезисы $H_2S, CO_2, CH_4, SO_2, HCl, HF$ и др. В последнее время в районах современного магма-

тизма зон рифтогенеза (Исландия) установлен парагенезис H_2 , CO_2 , H_2S , при этом содержание H_2 в газовом составе, по данным (Кононов, 1983), достигает 60 % и более. При бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубине от 5 до 12 км обнаружено присутствие водорода, гелия и углекислоты.

Изотопный состав. Изотопы – разновидности одного и того же химического элемента, различающиеся массой атомов. Ядра атомов изотопов отличаются числом нейтронов, но содержат одинаковое число протонов и занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Вследствие одинакового строения электронных оболочек атомы разных изотопов имеют практически тождественные химические свойства. В настоящее время известно более 260 стабильных изотопов, около 50 естественных радиоактивных (космического и радиогенного происхождения) и более 1 тыс. искусственных радиоактивных изотопов. В геологии возникло самостоятельное научное направление – *изотопная геология*, где наибольшее значение придается изучению изотопов свинца, углерода, кремния, серы, кислорода, водорода, лития, гелия, азота, бора, радия, урана, тория и др.

Содержание изотопов в природных объектах варьирует, так как изотопы участвуют в изотопном обмене. *Изотопный обмен* – это процесс, приводящий к изменению распределения изотопов между разными химическими формами элементов, разными фазами или внутри молекул. К изотопному обмену приводят многие физико-химические процессы: испарение и конденсация влаги, осаждение вещества, взаимодействие в различных геохимических системах (карбонат – гидрокарбонат, газ – твердое вещество и др.).

Различают стабильные и радиоактивные изотопы химических элементов как самой воды (H и O), так и содержащихся в ней макро- и микрокомпонентов. В настоящее время в гидрогеологии изучают стабильные и радиоактивные изотопы (космические и радиогенные), а также радиоизотопы-индикаторы.

Научно-методическое руководство по использованию достижений ядерной техники и технологии и изучению их влияния на природную среду осуществляет МАГАТЭ (Международное агентство по атомной энергии, г. Вена), в составе которого активно работает секция изотопной гидрогеологии. В сферу деятельности секции входят изучение природного изотопного состава поверхностных и подземных вод и искусственных радионуклидов в качест-

ве индикаторов гидрогеологических, гидрохимических и гидрологических процессов, а также применение радиоизотопных приборов и инструментов для исследования природных вод.

Стабильные изотопы (^1H , $^2\text{H(D)}$, ^{16}O , ^{18}O , ^{12}C , ^{13}C , ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^3He , ^{36}Ar и др.). Изотопные смеси кислорода, серы, углерода, водорода и других элементов (особенно легких) в природных процессах не остаются постоянными, и фракционирование изотопов достигает иногда 5 % в ту или иную сторону. Основными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов Н и О, являются испарение и конденсация. При испарении наиболее летучие легкие изотопы протий (^1H) и ^{16}O уходят из водного раствора, который при этом обогащается дейтерием (D) и ^{18}O . Ниже приводятся наиболее характерные отношения дейтерия к протию в различных природных водах, %:

метеорные и поверхностные воды – 0,0109–0,0155;

морские и океанические воды – 0,0150–0,0158;

подземные воды нефтегазоносных провинций – 0,0139–0,0163.

Наиболее постоянным содержанием дейтерия характеризуются воды морей и океанов (изменения в пределах 2 %), в связи с чем морская вода принимается за стандарт (SMOW).

Отношение легкого изотопа кислорода к тяжелому ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) в природных водах изменяется в меньших пределах и составляет для водяного пара 496, для пресных вод – 498, для морских вод – 502.

Соотношение между ^{12}C и ^{13}C равно в среднем 90:1 и благодаря естественным процессам фракционирования изменяется в пределах 4 %. Соотношение между стабильными изотопами серы составляет, %: $^{32}\text{S}:^{33}\text{S}:^{34}\text{S}:^{36}\text{S} = 95:0,76:4,22:0,014$.

Содержание стабильных изотопов D и ^{18}O обычно выражают в 5 (относительных единицах стандарта), это определяется тем, что наибольший интерес представляют именно вариации изотопного состава, а не абсолютное содержание изотопов в воде.

За стандарт обычно принимается Международный стандарт среднеокеанической воды (SMOW), который для дейтерия ($R_{\text{D}_{\text{SMOW}}}$) равен 0,0158 %, а для ^{18}O ($R_{^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}}$) – 0,1933 %. Относительные содержания D и ^{18}O (δD и $\delta^{18}\text{O}$), выраженные в промилле, находят из выражения:

$$\delta = ((R_{\text{обр}} - R_{\text{SMOW}}) / R_{\text{SMOW}}) \cdot 10^3, \text{‰},$$

где $R_{\text{обр}}$ и R_{SMOW} – изотопные отношения (D / H и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) в исследуемом образце и стандарте SMOW соответственно. Средняя по-

грешность определения δ на масс-спектрометре равна: $\delta D = \pm 2 \text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = \pm 0,2 \text{‰}$. Изотопный состав в природных водах изменяется в следующих пределах: $> 400 \text{‰}$ для δD и 40‰ для $\delta^{18}\text{O}$, т. е. почти в 200 раз превышают погрешность измерений. Данные по δD и $\delta^{18}\text{O}$ обычно наносятся на соответствующие графики (рис. 2.3.3). Для метеорных и поверхностных вод мира (за исключением областей с аридным климатом) Х. Крэйгом получена корреляционная зависимость, описываемая уравнением прямой линии, ‰ :

$$\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10.$$

Использование стабильных изотопов D и ^{18}O для решения проблемы формирования подземных вод основано на эффекте фракционирования тяжелых и легких изотопов в процессе влагопереноса. Например, по содержанию D и ^{18}O можно различать подземные воды растворения солей и метаморфизованные морские воды (первые содержат D и ^{18}O меньше, чем вторые). Соленые воды континентального засоления (испарения) отличаются от морских большей степенью обогащения ^{18}O вследствие неравновесного фракционирования во время испарения. Метаморфизованные морские воды по сравнению с неизменной морской водой имеют относительно повышенные значения величины $^{18}\text{O}/\text{D}$, что обусловлено кислородным изотопным обменом с породой (кислородный сдвиг при высоких температурах).

Эта линия получила широкое распространение в практике изотопных исследований под названием линии Крэйга. Сравнение нанесенных на графики фактических данных с линией Крэйга позволяет решать задачи формирования подземных вод. Например, в процессе испарения воды из открытых водоемов происходит увеличение относительного содержания D и ^{18}O , что фиксируется по снижению коэффициента в уравнении прямой линии от 8 до 4–6. Для пресных подземных вод, формирующихся за счет атмосферных осадков и поверхностных вод, точки на графиках зависимости δD и $\delta^{18}\text{O}$ будут близки к линии Крэйга.

Использование стабильных изотопов D и ^{18}O для решения проблемы формирования подземных вод основано на эффекте фракционирования тяжелых и легких изотопов в процессе влагопереноса. Например, по содержанию D и ^{18}O можно различать подземные воды растворения солей и метаморфизованные морские воды (первые содержат D и ^{18}O меньше, чем вторые). Соленые воды континентального засоления (испарения) отличаются от мор-

ских большей степенью обогащения ^{18}O вследствие неравновесного фракционирования во время испарения. Метаморфизованные морские воды по сравнению с неизменной морской водой имеют относительно повышенные значения величины $^{18}\text{O}/\text{D}$, что обусловлено кислородным изотопным обменом с породой (кислородный сдвиг при высоких температурах).

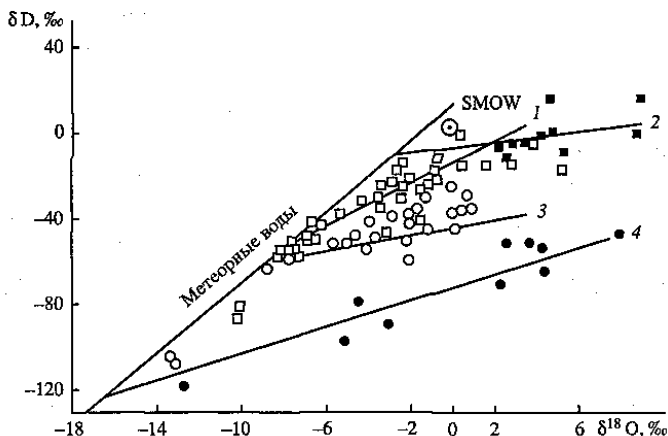


Рис. 2.3.3. Соотношение концентраций дейтерия (D) и кислорода-18 (O^{18}) в глубоких подземных водах (по Ферронскому В. И., Полякову В. А., 1983): 1–4 – бассейны (1 – Иллинойский, 2 – Галф-Кост, 3 – Мичиганский, 4 – Альберта)

Радиоактивные изотопы космогенного происхождения, представляющие интерес для гидрогеохимии и гидрохронологии (в скобках приводится период их полураспада): ^3H (12,43 лет), ^7Be (53 дня), ^{10}Be ($2,7 \cdot 10^6$ лет), ^{14}C (5730 лет), ^{22}Na (2,6 лет), ^{24}Ne (15 ч), ^{26}Al ($7,4 \cdot 10^5$ лет), ^{28}Mg (21,3 ч), ^{32}Si (100 лет), ^{33}P (25 дней); ^{35}S (87,1 дня), ^{36}Cl ($3,1 \cdot 10^5$ лет), ^{37}Ar (35 дней), ^{39}Ar (270 лет), ^{53}Mn ($2 \cdot 10^6$ лет), ^{59}Ni ($8 \cdot 10^4$ лет), ^{81}Kr ($8,1 \cdot 10^5$ лет). При облучении космической пыли, выпадающей на земную поверхность (около 10^6 т/год), образуются такие радиоактивные изотопы, как ^{10}B , ^{14}C , ^{22}Na , ^{36}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{53}Mn , ^{59}Ni и др.

Активность радионуклидов в природных водах измеряют в беккерелях (Бк), а концентрацию трития (^3H) – в тритиевых единицах (ТЕ): 1 ТЕ соответствует содержанию одного атома трития на 10^{18} атомов протия. Содержание радиоуглерода (^{14}C) выражают

в процентах (или в промилле) от стандарта современного ^{14}C , которым является щавелевая кислота:

$$\delta^{14}\text{C} = ((A_{np} - A_{cm}) / A_{cm}) \cdot 100 \% (1000 \text{‰}),$$

где A_{np} – радиоактивность пробы; A_{cm} – радиоактивность стандарта.

Основная часть космогенных изотопов (70 %) образуется в верхних слоях атмосферы и около 30 % – в тропосфере в результате ядерных реакций. Последующая их история связана с процессами циркуляции воздуха между стратосферой и тропосферой, течениями воздуха в тропосфере и выпадением части изотопов на земную поверхность вместе с атмосферными осадками, космической пылью или в виде аэрозолей.

Наиболее широкое применение в гидрогеологии нашли такие изотопы, как тритий (^3H , или Т) и радиоуглерод (^{14}C). Радиоактивные изотопы используются для определения возраста подземных вод, так как радиоактивность воды (и растворенного вещества) со временем уменьшается по закону радиоактивного распада:

$$A = A_0 e^{-\lambda t},$$

где A – наблюдаемая активность; A_0 – активность в момент поступления воды в водоносный горизонт; λ – постоянная распада; t – возраст воды (условное понятие; под ним обычно понимают промежуток времени между началом поступления воды в горную породу и моментом наблюдения).

Например, для датирования подземных вод зоны активного водообмена, а также оценки современного питания широко используется тритиевый метод. Содержание трития в атмосферных водах при его образовании под действием космических лучей находится в пределах нескольких тритиевых единиц (5–10). В результате испытаний термоядерных устройств в атмосфере содержание T в осадках Северного полушария увеличилось в 1 тыс. раз, поэтому подземные воды, поступившие в водоносные горизонты после 1954 г., а особенно после 1963 г., обнаруживаются достаточно легко по уровню содержания в них T , который значительно выше, чем в водах, поступивших до начала термоядерных испытаний.

Радиоуглеродный метод датирования подземных вод аналогичен тритиевому. Благодаря большому периоду полураспада ^{14}C по сравнению с T , этот метод дает возможность определять возраст воды до 30 тыс. лет (по T – до 50 лет). Однако серьезным недостатком этого метода является то, что ^{14}C входит в состав молекул воды, а растворенных в ней компонентов (солей, газов, ор-

ганических веществ), которые непрерывно поступают в воду в разное время в результате различных процессов и разбавляют воду нерадиоактивным углеродом.

Радиоактивный изотоп кремния ^{32}Si можно использовать для определения возраста подземных вод до 3 тыс. лет, изотоп хлора ^{36}Cl – до 1,5 млн лет, но применение этих изотопов пока еще связано с трудностями методического характера.

Радиоактивные изотопы радиогенного происхождения изучены в меньшей степени, чем стабильные и радиоактивные космогенные изотопы. Известно более 20 долгоживущих (период полураспада $n \cdot 10^{8-17}$ лет) радиоактивных изотопов радиогенного происхождения, но практическое применение нашли только ^{40}K , ^{87}Rb , ^{228}Th , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U , ^{225}Ra , ^{228}Ra и некоторые другие. Обогащение ими природных вод управляется, с одной стороны, законами ядерного распада, а с другой – изотопным обменом между твердой и жидкой фазами. Изотопы ^{238}U и ^{234}U и их соотношение помогают в решении ряда геологических и гидрогеологических задач. Величина $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ контролируется составом водовмещающих пород, геохимической обстановкой, активностью водообмена. В водах различных обстановок она заметно отличается. Например, разные значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ наблюдаются в водах различного происхождения: речные воды – 1,25; грунтовые воды – 1,5–2; глубокие воды тектонических разломов – 3–10. Величину избытка ^{234}U над ^{238}U можно применять для идентификации вод разломов. Эффект увеличения значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в периоды, предшествующие землетрясениям, позволяет использовать эту величину (наряду с содержанием радона, гелия и др.) для их прогнозирования.

Природные изотопы радия и радона (^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn) имеют небольшую продолжительность жизни и распространены в подземных водах незначительно. Тем не менее, они являются надежной естественной меткой при различных исследованиях, связанных с идентификацией областей питания, искусственным восполнением запасов подземных вод и др.

Для выявления природы радиогидрогеологических аномалий перспективно использовать величины долгоживущих изотопов тория, которые в подземных водах обычно изменяются от <1 до 4,5, а в водах урановых месторождений всегда > 5 (иногда до 100).

В последние годы все шире используются изотопы гелия (^3He и ^4He), так как величина их отношения различна в водах разного

происхождения. Так, воды, содержащие первичный (космический) гелий, характеризуются величиной отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} - 10^{-4}$, а воды с радиогенным гелием, образующимся при распаде U и Th, имеют величину ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} - 10^{-8}$. Помимо указанных отношений для решения различных задач используются также отношения следующих генетически связанных пар изотопов: ${}^{226}\text{Ra}/{}^{222}\text{Rn}$, $\text{T}/{}^3\text{He}$, ${}^{90}\text{Sr}/{}^{90}\text{Y}$, ${}^{226}\text{Ra}/{}^{238}\text{U}$, а также равновесия в цепочке ${}^{222}\text{Rn} - {}^{214}\text{Pb} - {}^{214}\text{Bi}$.

В практике гидрогеологических исследований все шире находят применение естественные и искусственные радиоизотопы-индикаторы (метки): ${}^{35}\text{S}$, ${}^{131}\text{Y}$, ${}^{36}\text{Cl}$, ${}^{22}\text{Ne}$, ${}^{45}\text{Ca}$, ${}^{32}\text{P}$, ${}^7\text{Be}$, ${}^{134}\text{Cs}$, ${}^{133}\text{Ba}$, T , ${}^{14}\text{C}$, ${}^{87}\text{Sr}$, ${}^{90}\text{Sr}$, ${}^{144}\text{Ce}$, ${}^{24}\text{Na}$, ${}^{51}\text{Cr}$, ${}^{82}\text{Br}$, ${}^{60}\text{Co}$, ${}^{232}\text{U}$. Методика их использования в комплексе с другими методами изложена в соответствующей научно-методической литературе.

В связи с охраной природной среды, особенно в последние годы, проводятся исследования по изучению техногенных радионуклидов в различных природных объектах, в том числе в природных водах (${}^{60}\text{Co}$, ${}^{90}\text{Sr}$, ${}^{131}\text{Y}$, ${}^{137}\text{Cs}$, ${}^{144}\text{Ce}$, ${}^{33}\text{P}$, ${}^{210}\text{Pb}$ и др.).

2.4. Формы изображения химического состава вод

Химический состав природных вод принято изображать в ионной, эквивалентной и процент-эквивалентной формах.

Ионная форма представляет собой выражение состава воды в массовых количествах отдельных ионов. Содержание ионов выражается в миллиграммах или в граммах на единицу объема или массы (обычно 100 см^3 , 1000 см^3 , 100 г , 1 кг). Отнесение содержания ионов к объемным или массовым единицам для пресных вод практической разницы не представляет. Для рассолов эти величины уже разнятся, и при переходе от выражения состава воды, отнесенного к единице объема, к составу воды, отнесенному к единице массы, содержание отдельных ионов приходится делить на плотность воды. Для выражения содержания растворенных газов и некоторых веществ, находящихся в коллоидном состоянии, ионная форма не употребляется.

Концентрация раствора может быть выражена в молярной форме. Например, молярная концентрация C раствора, полученного растворением $5,85 \text{ г NaCl}$ в 1 л воды:

$$C(\text{NaCl}) = 5,85 \text{ г}/58,5 \text{ (г/моль)}/\text{л} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Эквивалентная форма изображения состава вод более точно учитывает химические свойства водного раствора, позволяет контролировать результаты анализа и вычислять содержание ионов натрия без прямого аналитического определения.

Ионы, находящиеся в растворе, реагируют друг с другом в определенных количествах, зависящих от массы и валентности ионов (в эквивалентных количествах). Для понимания этого процесса напомним, что эквивалентом (эквивалентной массой) иона называется частное от деления ионной массы на ее валентность. Например, эквивалент иона Ca^{2+} равен 20 (40:2), а эквивалент иона SO_4^{2-} равен 48 (96:2). Следовательно, 20 массовых единиц иона Ca^{2+} соответствуют 48 массовым единицам иона SO_4^{2-} .

Перевод из ионной формы в эквивалентную производится путем деления содержания ионов, выраженного в миллиграммах или в граммах, на величину эквивалента иона. Можно умножить содержание иона в массовой форме на коэффициент реакции, являющийся обратной величиной эквивалента данного иона (табл. 2.4.1).

Таблица 2.4.1

Эквиваленты и коэффициенты реакции основных ионов

Ион	Эквивалент	Коэффициент реакции	Ион	Эквивалент	Коэффициент реакции
Ca^{2+}	20,0	0,050	Cl^-	35,5	0,0282
Mg^{2+}	12,2	0,0820	SO_4^{2-}	48,0	0,0208
Na^+	23,0	0,0435	HCO_3^-	61,0	0,0164
K^+	39,1	0,0256	CO_3^{2-}	30,5	0,0328

Наличие перед химическим символом иона буквы *r*, например $r\text{Na}^+$, $r\text{Cl}^-$ и т. д., означает, что содержание данного элемента выражено в эквивалентной форме.

Когда анионы и катионы даются в эквивалентной форме, то по принципу электронейтральности растворов сумма анионов Σr_a всегда должна быть равна сумме катионов Σr_k . Используя это равенство, можно определить содержание одного из шести главных ионов, если определены пять других. В частности, так определяется содержание Na^+ :

$$r\text{Na}^+ = (r\text{Cl}^- + r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-}) - (r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}).$$

Остальными ионами пренебрегают, поскольку их содержание относительно незначительное. Для определения содержания Na^+ в

ионной форме полученную величину гNa^+ умножают на его эквивалент.

Процент-эквивалентная форма является модификацией эквивалентной формы. Она показывает относительную долю каждого иона в общей сумме растворенных ионов. Общая сумма всех ионов, взятых в эквивалентной форме, приравнивается 100 %, а сумма катионов, равная сумме анионов, составляет 50 %. Иногда за 100 % берутся сумма катионов и сумма анионов, тогда общее содержание ионов составляет 200 %.

Поскольку процент-эквивалентная форма свободна от учета степени минерализации воды, это позволяет сравнивать химический состав вод с различной величиной минерализации.

Результаты химического анализа природных вод обычно сводятся в таблицу с обязательным указанием даты и условий отбора пробы воды (табл. 2.4.2).

Таблица 2.4.2

Химический состав воды ($\rho_{4^{20}} = 1,025 \text{ г/см}^3$; $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,5$; $G = 150 \text{ см}^3/\text{л}$)

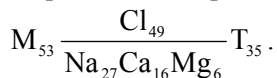
Анионы	Содержание на 100 г воды		
	мг	мг-экв	% – экв
Cl ⁻	3223,4	90,8	48,7
SO ₄ ²⁻	96,0	2,0	1,1
HCO ₃ ⁻	30,5	0,5	0,2
Na ⁺	(-) 1161,5	50,5	27,1
Mg ²⁺	148,8	12,2	6,5
Ca ²⁺	612,0	30,6	16,4
$\Sigma(\text{a+k})$	5272,2	186,6	100,0

Наличие прочерка в графе, соответствующей содержанию натрия в ионной форме, указывает на то, что анализ проводился без прямого определения. Число миллиграмм-эквивалентов натрия в этом случае определялось по разности сумм анионов и катионов. Массовое содержание натрия находится путем умножения числа его миллиграмм-эквивалентов на эквивалентную массу ($50,5 \cdot 23 = 1161,5$).

Для краткого компактного изображения химического состава вод используется *формула Курлова*, представляющая собой ложную дробь, в числителе которой указано содержание анионов, в знаменателе – содержание катионов в процент-эквивалентной форме. Ионы записываются по убывающим величинам. Ионы, содержащиеся в количестве менее одного (иногда пяти) процентов-

эквивалентов, не указываются. Перед дробью приводятся основные компоненты состава растворенных газов и величина минерализации в граммах на литр. За дробью проставляется температура.

Формула Курлова для пробы воды, приведенной в табл. 2.4.2:



Графически состав подземных вод изображается при помощи графиков, диаграмм, различных видов карт, гидрогеологических разрезов и схем.

Химические классификации природных вод. До настоящего времени не существует универсальной, генетически обоснованной классификации состава подземных вод, учитывающей все многообразие его ингредиентов в различных формах и состояниях. Нет такой универсальной классификации и для химического состава подземных вод. В то же время в связи с необходимостью систематизации гидрогеохимических данных для оценки возможности практического использования подземных вод в хозяйственно-питьевых, лечебных, промышленных или иных целях, а также для исследования общих закономерностей их формирования разработано большое число различных (общих, региональных, прикладных) классификаций. Авторами их 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, Е. В. Пиннекер, Н. И. Толстихин и др.

Среди общих классификаций подземных вод по химическому составу В. С. Самарина (1977) выделяет 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 (или почти без) какой-либо генетической интерпретации. Примерами могут служить уже упоминавшиеся формулы Курлова и ионного состава, а также разнообразные графики-квадраты. Последние представляют собой сетку в координатах «анионы-катионы» (в различных сочетаниях), каждый элемент которой (класс) соответствует определенному соотношению между преобладающими ионами и имеет свой номер. Число классов определяется количеством возможных сочетаний ионов и составляет от 36 до 625.

Примером второй группы является классификация В. А. Сулина для нефтяных вод, в соответствии с которой типы химического состава выделяются не по фактическому преобладанию ионов, а по значениям специально вычисленных коэффициентов (r) – соотношений ионов в мг-экв/дм³. По классификации В. А. Сулина (табл. 2.4.3) все воды по соотношению между миллиграмм-эквивалентами ионов делятся на четыре типа: хлоридно-кальциевый, хлоридно-магниевый, гидрокарбонатно-натриевый и сульфатно-натриевый. Внутри типов вод по преобладающему катиону выделяются подгруппы: натриевая, магниевая, кальциевая.

Таблица 2.4.3

Классификация вод (по Сулину В. А., 1946)

Тип вод	Диагностические коэффициенты	Характерная обстановка формирования вод
Сульфатно-натриевый	$\frac{rNa^+}{rCl^-} > 1; \frac{rNa^+ - rCl^-}{rSO_4^{2-}} < 1$	Воды земной поверхности и зоны свободного водообмена
Гидрокарбонатно-натриевый	$\frac{rNa^+}{rCl^-} > 1; \frac{rNa^+ - rCl^-}{rSO_4^{2-}} > 1$	Воды земной поверхности, зон свободного и затрудненного водообмена
Хлоридно-магниевый	$\frac{rNa^+}{rCl^-} < 1; \frac{rCl^- - rNa^+}{rMg^{2+}} < 1$	Воды морей и океанов и зоны затрудненного водообмена
Хлоридно-кальциевый	$\frac{rNa^+}{rCl^-} < 1; \frac{rCl^- - rNa^+}{rMg^{2+}} > 1$	Воды зон отсутствия или затрудненного водообмена, особенно при высокой их минерализации

Для различия вод по химическому составу чаще всего используются классификацией О. А. Алекина (рис. 2.3.4).



Рис. 2.3.4. Схема классификации природных вод (по Алекину О. А., 1970)

Воды разделяют по преобладающим анионам на три класса: гидрокарбонатный ($r\text{HCO}_3^- + r\text{CO}_3^{2-}$), сульфатный ($r\text{SO}_4^{2-}$) и хлоридный ($r\text{Cl}^-$). В каждом классе по преобладающему катиону выделяют три группы: воды кальциевые, магниевые и натриевые. Типы вод подразделяют по соотношению между ионами (в миллиграмм-эквивалентах) на четыре типа:

- воды первого типа характеризуются соотношением $r\text{HCO}_3^- > (r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+})$, они обычно связаны с изверженными породами;
- воды второго типа определяются соотношением $r\text{HCO}_3^- < (r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}) < (r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-})$ и связаны с осадочными породами и продуктами их выветривания (поверхностные и грунтовые воды);
- для вод третьего типа характерно соотношение $r\text{Cl}^- > r\text{Na}^+$ или $(r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-}) < (r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+})$, к этому типу относятся воды морей и сильно минерализованные подземные воды;
- в водах четвертого типа отсутствует $r\text{HCO}_3^-$, т. е. эти воды кислые и поэтому находятся только в сульфатном и хлоридном классах.

Из классификаций водорастворенных газов в нефтяной гидрогеологии широкое распространение получила классификация Л. М. Зорькина (табл. 2.4.4). Обычно в пластовых водах среди растворенных газов преобладают три компонента: углеводороды, азот и углекислота. Другие компоненты содержатся в крайне незначительном количестве.

Таблица 2.4.4

Классификация растворенных в пластовых водах газов по их составу
(по Зорькину Л. М., 1973)

Класс газа	Тип газа	Содержание компонентов
Углеводородный (метановый) $\text{C}_n\text{H}_m \geq 50\%$	Метановый	$75 \geq \text{C}_n\text{H}_m \geq 50; \text{N}_2 \leq 25; \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leq 25$
	Азотно-метановый	$\text{C}_n\text{H}_m \geq 50; 50 \geq \text{N}_2 \geq 25; \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leq 25$
	Углекисло-метановый	$75 \geq \text{C}_n\text{H}_m \geq 50; 50 \geq (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \geq 25; \text{N}_2 \leq 25$
Азотный $\text{N}_2 \geq 50\%$	Азотный	$\text{N}_2 \geq 75; \text{C}_n\text{H}_m \leq 25; \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leq 25$
	Метано-азотный	$75 \geq \text{N}_2 \geq 50; 50 > \text{C}_n\text{H}_m \geq 25; \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leq 25$
	Углекисло-азотный	$75 \geq \text{N}_2 \geq 50; 50 \geq (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \geq 25; \text{CH}_4 \leq 25$

Углекислый $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 50 \%$	Углекислый	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \geq 75; \text{CH}_4 \leq 25; \text{N}_2 \leq 25$
	Азотно-углекислый	$75 \geq (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \geq 50; 50 \geq \text{N}_2 \geq 25; \text{C}_n\text{H}_m \leq 25$
	Метано-углекислый	$75 \geq (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \geq 50; 50 \geq \text{C}_n\text{H}_m \geq 25; \text{N}_2 \leq 25$
Углекисло-азотно-метановый	Углекисло-азотно-метановый	$\text{C}_n\text{H}_m \leq 50; \text{N}_2 \geq 50; (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \geq 25$
	Метано-углекисло-азотный	$\text{N}_2 \leq 50; (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \geq 25; \text{C}_n\text{H}_m \geq 25$
	Метано-азотно-углекислый	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \leq 50; \text{C}_n\text{H}_m \geq 25; \text{N}_2 \geq 25$

Таким образом, существуют различные классификации подземных вод по химическому и газовому составу. На практике используются чаще всего лишь некоторые из них.

Вопросы к главе 2

1. Структура воды.
2. Аномальные свойства природных вод.
3. Физические свойства вод.
4. Микро- и макрокомпоненты подземных вод.
5. Органические вещества, их содержание и закономерности распространения в подземных водах.
6. Микрофлора подземных вод, ее влияние на геохимические процессы, происходящие в подземных водах.
7. Газовый состав подземных вод.
8. Газонасыщенность и давление насыщения.
9. Растворимость газов в подземных водах.
10. Газы, наиболее широко распространенные в глубоких горизонтах подземных вод.
11. Парагенезис газов.
12. Изотопный состав вод. Особенности изотопного состава подземных вод.
13. Международный стандарт среднеокеанической воды (SMOW).
14. Соотношение концентраций дейтерия и кислорода в подземных водах.
15. Применение изотопов для определения возраста подземных вод.
16. Ионная, эквивалентная и процент-эквивалентная формы изображения состава вод.
17. Формула Курлова.
18. Классификации подземных вод по химическому составу.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ПОДЗЕМНОГО СТОКА

Подземный сток, как важное звено круговорота природных вод суши, имеет большое значение в формировании водного баланса речных бассейнов и общих водных ресурсов. Поэтому количественное определение роли подземных вод в общих водных ресурсах и водном балансе отдельных регионов имеет принципиально важное значение как для объективного количественного выражения гидрологического цикла, так и для гидрогеологического и гидрологического обоснования региональных схем комплексного использования и охраны водных ресурсов.

Роль подземных вод в формировании водного баланса и водных ресурсов регионов количественно характеризуется значениями коэффициентов подземного стока и коэффициентов подземного питания рек. Коэффициенты подземного стока выражают соотношение подземного стока и атмосферных осадков. Их значения показывают, какая часть атмосферных осадков (обычно в процентах) расходуется на питание подземных вод. На территории России коэффициенты подземного стока составляют в среднем 9 %. Детальные исследования в пределах развитых стран Европы, Северной Америки и России свидетельствуют о том, что в гумидных областях коэффициенты подземного стока составляют в среднем 20–30 %. При этом для равнинных территорий России прослеживается широтная зональность распределения среднесуточных величин коэффициентов подземного стока – уменьшение подземного стока с северо-запада на юго-восток от 10–20 % (в зоне избыточного увлажнения) до 1 % и менее (в степных и полустепных районах). В горных районах одновременно с увеличением количества атмосферных осадков с высотой местности возрастают значения коэффициентов подземного стока. Так, в Карпатах они возрастают от 5 до 10–15 %, на Урале – от 10 до 20–40 %, на Алтае – от 5–10 до 15–20 % (Подземный сток ..., 1982). Существенное влияние на распределение коэффициентов подземного стока оказывает комплекс природных факторов, первостепенное значение среди которых имеют соотношение атмосферных осадков и испарения, состав и мощность пород зоны аэрации.

Конкретные значения коэффициентов стока определяются влиянием на местные гидрогеологические условия речных бассейнов и наличие многолетнемерзлых пород. В районах развития карста (Силурийское плато, Онего-Северодвинское междуречье, Кулойское плато, Тиман) значения коэффициентов подземного стока достигают 40–50 % и более. В районах широкого распространения многолетнемерзлых пород в Сибири и на северо-востоке России коэффициенты подземного стока весьма незначительны. Влияние состава пород зоны аэрации на величину инфильтрации атмосферных осадков наглядно видно на примере территории штата Небраски. Здесь величина питания подземных вод изменяется почти от 130 мм/год в районе песчаных дюн, до менее 25 мм/год – в районах, сложенных относительно непроницаемыми породами. Инфильтрация на песчаном массиве в округе Ланглейд (штат Висконсин, США) составляет около 18 % от общего количества осадков.

Коэффициенты подземного питания рек показывают долю подземного стока в общем речном стоке и, таким образом, позволяют определить соотношение ресурсов подземных и поверхностных вод во многих районах гумидной зоны. Анализ соотношений подземного и общего речного стока имеет важное практическое значение при решении вопросов комплексного использования водных ресурсов, в частности, при составлении водохозяйственных балансов. В целом для территории России значение коэффициента подземного питания рек составляет примерно 24–25 %, изменяясь от 5–10 в районах с относительно небольшой мощностью зоны интенсивного водообмена, слабо расчлененным рельефом и благоприятными условиями формирования поверхностного стока, до 40–50 % и более в районах, сложенных весьма водообильными породами, интенсивно дренируемыми реками. Для территории США значение коэффициента подземного питания рек составляет в среднем 30 %.

Роль подземного стока в водном балансе и водных ресурсах территории Центральной и Восточной Европы может быть охарактеризована по результатам работ, выполненных при региональной оценке и картировании подземного стока и при составлении карт элементов водного баланса этой территории (Подземный сток ..., 1982). Для обширной территории Центральной и Восточной Европы, находящейся в самых разнообразных климатических, орогра-

фических, геоморфологических, геолого-гидрогеологических условиях, значения коэффициентов подземного стока изменяются в широких пределах. Наибольшие значения коэффициентов подземного стока при резком изменении их величин по территории характерны для горно-складчатых областей. Это особенно ярко проявляется в пределах Крымско-Кавказской провинции подземного стока, где значения этого коэффициента в отдельных районах превышают 50 %, а на закарстованных участках Горного Крыма достигают 70 %. Наименьшие значения коэффициентов подземного стока в целом характерны для районов недостаточного увлажнения.

В средней части Восточно-Средневропейской провинции (в основном это центральная часть Русской платформы) коэффициенты подземного питания рек достигают 40–50 %. Благоприятные условия подземного питания рек в этой зоне обусловлены наличием более мощной зоны интенсивного водообмена подземных вод и ее высокой дренированностью гидрографической сетью. Южнее этой зоны участие подземных вод в формировании речного стока резко снижается, коэффициенты подземного питания рек уменьшаются до 10–15 % и менее, а в аридных зонах, где в балансе подземных вод преобладает испарение, подземный приток в реки практически отсутствует (Подземный сток ..., 1982).

Горные области характеризуются более высокими значениями коэффициентов подземного питания рек, чем прилегающие к ним равнины. В пределах горно-складчатых областей Центральной и Восточной Европы доля подземного притока в реки достигает 70–80 %, что обусловлено, прежде всего, хорошей дренированностью водовмещающих пород, повышенным количеством выпадающих атмосферных осадков и благоприятными условиями их инфильтрации (повышенная трещиноватость пород, развитие крупно-обломочных отложений, карст и т. п.). В целом для большинства горных рек преобладающие значения коэффициентов их подземного питания составляют 40–60 % при значительных колебаниях их крайних значений (например, в пределах Большого Кавказа доля подземного притока в горные реки изменяется от 2–5 до 70–75 %).

Модули и удельные расходы водного и ионного подземного стока, а также коэффициенты подземного стока и коэффициенты подземного питания рек позволяют сравнить различные территории на количественной основе, выявить закономерности формиро-

вания и распределения подземного стока в различных природных условиях и оценить их роль в водном балансе и общих водных ресурсах. Так, в целом для территории Франции установлено, что среднегодовой подземный сток составляет более половины общего речного. При этом в районах широкого развития карста коэффициент подземного питания рек достигает 90 %, а для бассейнов с распространением слабопроницаемых ледниковых образований снижается до 20–10 %. В водном балансе Ирландии подземный сток превышает 30 % (360 мм/год) от среднегодовой величины атмосферных осадков. Для большинства рек Ирландии доля подземного стока от общего речного превышает 50 %.

Широкое развитие орошаемого земледелия в Индии обуславливает необходимость в проведении региональных и специальных гидрогеологических исследований в стране, в том числе при изучении роли подземных вод в общих водных ресурсах и водном балансе. По оценке индийских специалистов величина питания подземных вод в отдельных районах превышает 50 % от общего количества атмосферных осадков в муссонный период. Кроме того, подземные воды получают дополнительное питание из оросительных и речных систем, в результате чего их суммарные ресурсы по оценкам на 2000 г. составляют 760 км³/год.

По предварительным оценкам значительное питание подземных вод наблюдается на океанических островах, сложенных, как правило, изверженными породами и продуктами их выветривания. Так, коэффициент подземного стока для Филиппинских островов изменяется от 5 до 30 %, что при суммарных осадках свыше 2 тыс. мм/год свидетельствует о значительном подземном стоке, в том числе и в океан. Для воднобалансовых характеристик Северной Америки характерны те же закономерности, что и для территории СССР. Здесь наблюдается постоянный рост коэффициента подземного стока с севера на юг от менее 5 до 30–40 % и более, характерных для умеренных и субтропических широт. В среднем для территории США и Канады коэффициент подземного стока составляет около 30 %.

3.1. Подземный сток в моря и его роль в формировании их водного и солевого балансов

Возникшая в последние десятилетия проблема внутренних морей и озер выдвинула на первый план наряду с другими задачу количественной оценки роли субмаринного подземного стока в водном и солевом балансах этих водоемов. Сущность этой проблемы состоит в том, что во многих внутренних морях (прежде всего в Каспийском и Аральском) и крупных озерах (Балхаш, Иссык-Куль, Севан) происходит значительное изменение их уровня и солевого режимов под влиянием как естественных, так и искусственных факторов. Подземный сток в моря и океаны (субмаринный сток) – трудноопределимый элемент водного и солевого баланса водоемов. Вместе с тем специалисты должны ответить на ряд важных вопросов:

- какова величина субмаринного стока в отдельные моря и мировой океан;
- каково влияние субмаринного стока на водный и солевой балансы морей и океанов;
- каковы вариации субмаринного стока под влиянием естественных и искусственных факторов;
- какова роль субмаринного стока в формировании гидрохимического, температурного и гидробиологического режимов морских вод шельфовой зоны.

На поставленные вопросы призвана ответить возникшая в последние годы новая дисциплина – *морская гидрогеология*. При этом одна из основных проблем морской гидрогеологии заключается не только в определении современного субмаринного стока отдельных морей, но и в прогнозе его изменений под влиянием интенсивной хозяйственной деятельности. За последние годы накоплен значительный опыт исследований по количественной оценке подземного стока в Мировой океан, внутренние и окраинные моря и крупные озера. Полученные результаты позволили уточнить и детализировать роль подземных вод в общем круговороте воды на Земле, замкнуть мировой водный баланс и балансы отдельных морей и озер для решения региональных и глобальных гидролого-гидрогеологических и водохозяйственных проблем.

Подземный водообмен суши и моря – один из элементов общего круговорота воды в природе. Он включает в себя подземный сток с суши в море и внедрение морских вод в берега, а также поступление субмаринных седиментационных вод в материнский морской бассейн. Выделяются следующие основные источники поступления подземных вод в моря и Мировой океан:

- ювенильные воды, образующиеся в результате процессов дегазации мантии Земли;
- отжатие седиментационных вод за счет литогенеза морских осадков;
- подземный сток, формирующийся на суше и разгружающийся непосредственно в моря, минуя речную сеть;
- межновый сток рек, как подземная составляющая общего речного стока.

Количество ювенильной воды обычно не превышает 5 % общего расхода гидротерм вулканических областей. Считается, что ежегодное количество ювенильной воды, поступающей из вулканов, горячих источников и глубинных разломов, не превышает $1,0 \text{ км}^3$, что крайне мало для современного водного и солевого баланса Мирового океана.

Выполненные региональные оценки захоронения и отжатия седиментационных вод (Джамалов, Сафронова, 2002) свидетельствуют о том, что скорость захоронения морских вод при осадконакоплении в среднем составляет $3 \cdot 10^{15}$, а скорость их отжатия – $1,8 \cdot 10^{15}$ г/год, или 3 и $1,8 \text{ км}^3/\text{год}$, соответственно. Можно полагать, что минерализация седиментационных вод в верхней зоне разреза морских отложений составляет 35 г/кг. В этом случае ежегодно с седиментационными водами захороняется > 100 млн т солей, из которых 60 млн т/год возвращается в Мировой океан при литогенезе морских осадков. Они вполне реальны, правильно отражают масштабы изучаемого явления и могут быть использованы при исследованиях водного баланса и геологической истории океанов.

Максимальные значения удельных величин отжатия поровых вод приурочены, как правило, к периферийным (прибрежным) частям океанов, а также к срединно-океаническим хребтам и другим тектоническим поднятиям на дне. Следовательно, динамика уплотнения осадков и, соответственно, отжатия поровых вод контролируется двумя ведущими факторами: скоростью седимента-

ции и особенностями тектонического строения дна океана (Джамалов, Сафронова, 1990).

Потоки инфильтрационных вод, поступающих с суши, распространяются в основном в шельфовой зоне. Языки напорных инфильтрационных вод могут внедряться далеко в пределы моря, достигая континентального склона и вытесняя на своем пути седиментационные воды. Известный интерес представляет анализ подземного стока в отдельные моря и крупные озера территории бывшего СССР, выполненные разными исследователями в конце XX в. (Джамалов и др., 1977; Зекцер, Джамалов, 1984).

Несмотря на то, что эти моря и озера находятся в различных геолого-гидрогеологических и климатических условиях, величина субмаринного стока непосредственно в эти водоемы колеблется в небольших пределах и составляет в среднем 2–3 %, а в Мировой океан – не превышает 10 % от притока речных вод.

Региональная оценка подземного стока в моря и океаны должна быть основана на количественном анализе условий формирования и движения подземных вод в прибрежных районах суши. На первом этапе обычно возникают две задачи: выбор обоснованной методики расчета применительно к имеющемуся исходному материалу и выделение прибрежных районов, дренируемых непосредственно морем. Наиболее приемлемыми для этих целей являются гидрогеодинамические методы расчета латерального потока подземных вод (аналитические расчеты или моделирование), которые были использованы в основном при оценке стока в вышеуказанные моря и озера. Однако недостаточная или весьма слабая изученность гидрогеологических условий прибрежных районов отдельных континентов существенно ограничивает, а нередко и исключает использование гидрогеодинамических методов из-за отсутствия исходных фильтрационных параметров. Комплексный гидролого-гидрогеологический метод в сочетании с методом аналогий позволяет дать достаточно обоснованную региональную оценку подземного стока в Мировой океан по уже известным удельным характеристикам подземного стока в реки из основных водоносных комплексов зоны интенсивного водообмена.

При использовании гидролого-гидрогеологического метода следует учитывать два допущения. Во-первых, удельные характеристики подземного стока в реки на основе метода аналогий рас-

пространяются на участки, дренируемые непосредственно морем. Во-вторых, таким образом, оценивается подземный сток в Мировой океан только из верхней гидродинамической зоны интенсивного водообмена. Подземный сток в моря и океаны оценивается с водосборных площадей, не дренируемых реками. Эти площади занимают определенные небольшие участки речных долин и междуречий. Они приурочены к региональной зоне разгрузки транзитного стока, формирующегося в пределах основных и местных областей питания подземных вод гидрогеологических структур, открытых в сторону моря. Иными словами, в этой прибрежной полосе условия формирования подземного стока зоны интенсивного водообмена в пределах площадей, дренируемых как реками, так и морем, во многом идентичны. Это дает основание распространять удельные характеристики подземного стока в реки на соседние, аналогичные в геолого-гидрогеологическом отношении районы, дренируемые морем.

Детальные исследования и оценка подземного стока в отдельные моря и крупные озера показывают, что основная часть подземных вод поступает в моря именно из верхней гидродинамической зоны. Это связано с более активным водообменом в верхних водоносных горизонтах, благоприятными условиями их питания и, как правило, высокими значениями фильтрационных параметров. Вклад глубоких водоносных горизонтов зон замедленного и весьма замедленного водообмена в общий подземный сток в моря и океаны незначителен. Движение подземных вод в этих горизонтах весьма замедленное, и сроки водообмена здесь достигают сотен тысяч или миллионов лет. В связи с этим, при региональной оценке годового значения подземного стока с суши в моря и океаны разгрузкой глубоких вод нижних гидродинамических зон можно пренебречь. Но в некоторых районах при изучении влияния подземного стока на геохимические процессы в донных отложениях роль сильноминерализованных подземных вод глубоких водоносных горизонтов суши следует принимать во внимание. Подземный сток с суши в Мировой океан оценен в пределах $800\text{--}2500\text{ км}^3/\text{год}$, что правильно отражает масштаб явления.

Постоянно проявляющие себя процессы взаимодействия поверхностного и подземного стока позволяют рассматривать бассейны подземных вод в их единстве с крупными системами фор-

мирования общего стока, к которым, прежде всего, следует отнести бассейны стока морей. Это создает необходимую основу для комплексного изучения водных ресурсов и общего водного баланса. В связи с этим выделяются области стока, соответствующие бассейнам стока отдельных морей и крупных озер. В свою очередь, области стока состоят из гидравлически обособленных бассейнов подземных вод, к которым относятся артезианские бассейны и гидрогеологические массивы.

При региональных исследованиях подземного стока целесообразно выделять в пределах бассейнов подземных вод так называемые районы подземного стока (расчетные участки), которым, как правило, соответствуют бассейны рек различного порядка. В качестве границ районов стока, прежде всего, следует рассматривать орографические водоразделы, обусловленные внутренними тектоническими особенностями строения выделенной структуры.

Общий подземный сток в Мировой океан, рассчитанный гидролого-гидрогеологическим методом, составляет $2400 \text{ км}^3/\text{год}$, в том числе подземный сток с континентов – $1485 \text{ км}^3/\text{год}$, а с крупных островов – $915 \text{ км}^3/\text{год}$. Столь значительный подземный сток в океаны с островов – более трети общего субмаринного стока – может быть объяснен рядом причин. Прежде всего, наиболее крупные океанические острова (Новая Гвинея, Ява, Суматра, Сахалин, Мадагаскар, о-ва Вест-Индии и др.) расположены в тропических и гумидных районах земли, где большое количество атмосферных осадков создает благоприятные условия для питания подземных вод. Кроме того, гористый рельеф, высокие фильтрационные свойства трещиноватых скальных пород и терригенных образований, слабо развитая речная сеть обуславливают формирование здесь значительного субмаринного подземного стока.

Общий подземный сток в Атлантический океан составляет $830 \text{ км}^3/\text{год}$, в Тихий океан – $1300 \text{ км}^3/\text{год}$ и в Индийский океан – $220 \text{ км}^3/\text{год}$. Подземный сток в Северный Ледовитый океан оценен только с территории Европы и не превышает $50 \text{ км}^3/\text{год}$. На азиатском и американском побережьях этого океана почти повсеместно развиты многолетнемерзлые породы, что практически исключает формирование субмаринного подземного стока из верхней гидродинамической зоны.

Наиболее высокие значения подземного стока характерны для гористых прибрежных районов тропических и гумидных зон, где

модули достигают 10–15 л/(с·км²), а расход потока подземных вод в таких районах измеряется десятками тысяч кубических метров в сутки на 1 км береговой линии. Наименьшие значения субмаринного стока (0,2–0,5 л/(с·км²)) формируются в аридных и арктических районах Земли, что обусловлено прежде всего неблагоприятными климатическими условиями.

Роль подземного стока в формировании солевого состава вод морей и океанов. Как известно, Мировой океан, окраинные и внутренние моря являются основным базисом дренирования поверхностного и подземного стока. В связи с этим их солевой баланс формируется под воздействием выноса солей речными и подземными водами. Из этих двух основных источников поступления растворенных веществ в моря достаточно изучен и легко определяется ионный речной сток (Гордеев, 1983). Оценка влияния ионного подземного стока осложнялась отсутствием до недавнего времени данных о региональном подземном стоке непосредственно в моря. Рассчитанные значения подземного стока в моря и Мировой океан позволили количественно оценить ионный подземный сток, выяснить основные закономерности его формирования и роль в солевом балансе.

Под ионным подземным стоком понимается как сумма солей, так и отдельных химических элементов, переносимых в растворенном состоянии подземными водами к областям дренирования. Вынос растворенных веществ с подземным стоком является одним из наиболее важных процессов миграции химических элементов в земной коре. По существующим оценкам ежегодно на территории бывшего СССР подземным стоком перераспределяется около 280 млн т растворенных веществ, в то время как поверхностным стоком выносятся в среднем 161 млн т (Макаренко, Зверев, 1970). Ионный подземный сток обычно определяется как произведение общей минерализации или концентрации отдельного компонента и суммарного расхода подземных вод расчетных водоносных горизонтов или комплексов. При этом наиболее достоверные данные о денудационной деятельности подземных вод могут быть получены исходя из непосредственных определений их минерализации и расчетных значений подземного стока.

Установлено, что подземный сток непосредственно в моря (минуя речную сеть) по отношению к общему речному стоку незначителен и обычно не превышает единиц процентов. В то же время роль ионного подземного стока в солевом балансе внутрен-

них морей существенна и достигает десятков процентов по сравнению с привносом солей реками. Так, вынос солей подземными водами в Каспийское море составляет около 30 % привноса солей реками, в то время как подземный сток составляет всего единицы процентов от суммарного поступления речных вод.

В распределении водного и ионного подземного стока в моря проявляется общая вертикальная гидродинамическая и гидрохимическая зональность подземных вод, которая обуславливает увеличение суммарного выноса солей с глубиной, несмотря на общее снижение модуля подземного стока. Это объясняется значительно большей минерализацией подземных вод глубоких водоносных горизонтов по сравнению с водами верхних горизонтов. Такая общая закономерность иногда нарушается за счет влияния местных гидрогеологических условий, связанных с широким развитием карстующихся пород, процессами континентального засоления и распространением соленосных отложений. Влияние подземного стока не только сказывается на общем солевом балансе морей, но и нередко является основной причиной образования крупных геохимических аномалий в придонном слое воды и морских осадков.

Суммарный вынос солей с подземными водами в Мировой океан достигает 1300 млн т/год, что составляет 52 % поступления солей с речным стоком – 2 480 млн т/год. Вынос солей с подземным стоком в Атлантический океан составляет 479 млн т/год, в Тихий океан – 521 млн т/год, в Индийский океан – 296 млн т/год и в Северный Ледовитый океан (с оцененных водосборных площадей) – 7 млн т/год. Приведенные значения свидетельствуют о том, что субмаринная разгрузка подземных вод может оказывать существенное влияние на солевой и гидробиологический режимы морей и океанов, процессы биогенного осадконакопления и формирование месторождений полезных ископаемых.

Следовательно, установленная существенная роль поступления солей с подземными водами в Мировой океан (52 % привноса солей реками) вносит коренные изменения в сложившееся представление о том, что первичная биопродукция океанов и масштабы биогенного осадконакопления лимитируются поступлением солей только с речным стоком.

Ионный подземный сток в отдельные моря и океаны определяется, прежде всего, субмаринным стоком, так как минерализация подземных вод зоны интенсивного водообмена редко превышает

1 г/л. Минерализации подземных вод в подавляющем числе случаев колеблется около 1 г/л, и только на отдельных участках достигает 4–6 г/л. Высокие значения минерализации подземных вод (15–40 г/л) характерны только для отдельных районов Африки и Австралии. При указанных выше значениях общего водного и суммарного ионного подземного стока средняя минерализация разгружающихся в моря подземных вод из верхней гидродинамической зоны интенсивного водообмена не превышает 0,6 г/л (табл. 3.1.1), что также свидетельствует о надежности выполненных расчетов и реальности полученных значений.

Таблица 3.1.1

Соотношение суммарного ионного речного и подземного стока по континентам
(по Шварцеву С. Л., 1999)

Континент	Ионный речной сток, млн т	Средняя минерализация речных вод, г/л	Ионный подземный сток, млн т	Средняя минерализация подземных вод, г/л
Европа	240	0,077	60	0,4
Азия	850	0,065	296	0,9
Африка	310	0,072	228	1,0
Северная Америка	410	0,069	149	0,4
Южная Америка	550	0,053	113	0,3
Австралия (включая острова Тасманию, Новую Зеландию и Новую Гвинею)	120	0,060	199	0,5
Всего по земному шару	2480	0,063	1045	0,6
% речного ионного стока			42	

Примечание. Данные по ионному речному стоку и средней минерализации речных вод даны (по Львович М. И., 1974)

Высокий ионный подземный сток с континента Африки обусловлен, прежде всего, значительным развитием здесь в отложениях прибрежных районов эвапоритов (Красноморский, Аденский, Камеруно-Габонский и другие артезианские бассейны), а также преобладанием районов с аридным и полуаридным климатом, вызывающим засоление верхних водоносных горизонтов в результате неблагоприятных условий питания и процессов континентального засоления.

Глобальные и региональные особенности распределения площадного модуля и линейного расхода показывают, что на процесс

формирования ионного подземного стока оказывают влияние, прежде всего, климатический фактор, структурно-гидрогеологические условия залегания водовмещающих пород, их литологический состав и фильтрационные свойства, современные и палеогидрогеологические условия формирования химического состава подземных вод.

Субмаринные воды инфильтрационного происхождения формируют свой химический состав в основном в пределах суши и отличаются различной минерализацией. В верхней гидродинамической зоне эти воды обычно слабоминерализованы. Однако в аридных и субарктических районах, а также в местах развития эвапоритов минерализация этих вод может достигать высоких значений. При своем движении вглубь акватории инфильтрационные воды постепенно вытесняют седиментационные. Этот процесс весьма длителен во времени.

В результате постоянного взаимодействия инфильтрационных вод с седиментационными и непосредственно с морскими водами за счет конвективно-диффузионных процессов и физико-химических реакций происходит постепенное выравнивание химического состава и минерализации субмаринных вод различного генезиса. В связи с этим на определенных глубинах возможно существование переходной зоны между водами различного генезиса, пространственные характеристики которой во многом определяются гидродинамическими и физико-химическими градиентами встречных потоков субмаринных вод. В зависимости от геофильтрационных свойств водовмещающих пород в разрезе возможно послойное залегание субмаринных вод различного генезиса. Исключение составляют районы близкого залегания к поверхности дна эвапоритов, а также участки внедрения горячих рассолов или вод, обогащенных некоторыми компонентами, в рифтовых или других ослабленных зонах океанической или континентальной коры.

Несомненный интерес представляет определение поступления в моря и океаны конкретных химических элементов: макрокомпонентов, биогенных элементов (БЭ) и отдельных микрокомпонентов. Такие данные были получены на основании:

- анализа и обобщения результатов опытных работ по определению химического состава подземных вод на отдельных участках в прибрежной зоне суши;

- оценки возможного содержания химических элементов в подземных водах, исходя из их минерализации и рН в прибрежной зоне и состава водосодержащих пород;
- использования данных о составе речных вод в устойчивую межень, когда основной источник питания рек – подземные воды.

При таком подходе подземный сток отдельных химических элементов оценен как по непосредственным определениям состава подземных вод и обобщению этих результатов в различных масштабах, так и по косвенным данным об их содержании в подземных водах. Именно такой широкий охват существующих материалов позволяет получить реальные сведения о региональном и глобальном подземном ионном стоке и выявить общие закономерности в этом слабоизученном процессе.

Подземный водообмен суши и моря – один из элементов общего круговорота воды в природе. Как отмечалось выше, генетически субмаринные воды подразделяются на инфильтрационные, формирующиеся на суше за счет атмосферных осадков и поверхностного стока, и седиментационные, образующиеся непосредственно в акватории за счет процессов диагенеза осадков. При субмаринной разгрузке состав и минерализация подземных вод инфильтрационного типа трансформируются вследствие смешения и физико-химических реакций таких вод с морскими. Состав подземных вод в настоящее время существенно изменяется в результате сельскохозяйственного и промышленного освоения многих прибрежных районов. Так, содержание нитратов в грунтовых водах при их субмаринной разгрузке на некоторых участках побережий США, Австралии, островов Ямайка и Гуам колеблется от 20 до 380 мг/л. Столь высокие концентрации вызывают рост биомассы в морской воде, появление специфичных видов микроорганизмов и водорослей, что служит индикационным признаком разгрузки подземных вод определенного состава. Таким образом, субмаринные воды служат одним из основных агентов и средой миграции химических элементов земной коры.

Конкретные данные о химическом составе подземных вод в прибрежной зоне континентов показывают, что в большинстве случаев подземные воды относятся к гидрокарбонатному классу. Только в засушливых районах Африки, Австралии и Азии или при интенсивном антропогенном воздействии среди анионов начинают преобладать сульфаты или хлориды.

Для среднего расчетного значения минерализации подземных вод верхней гидродинамической зоны характерны следующие концентрации Ca, Mg, Na + K, HCO₃, SO₄, Cl, SiO₂, полученные из термодинамических моделей в соответствии с принятым значением рН и известным составом водосодержащих пород (мг/л): 90, 20, 45, 320, 6, 50, 25. Указанные средние содержания макрокомпонентов в подземных водах верхней гидродинамической зоны хорошо согласуются с обобщениями конкретных значений состава подземных вод в соответствии с их генетической природой (Шварцев, 1999). При данных значениях общей минерализации (M) и концентраций макрокомпонентов рассчитан суммарный их вынос в моря и океаны с подземными водами суши в глобальном масштабе ($M - 1400$, Ca – 210, Mg–45, Na + K – 105, HCO₃ – 735, SO₄ – 150, Cl – 115, SiO₂ – 0 млн т/год).

Следует отметить, что для характеристики интенсивности водной миграции химических элементов предложен коэффициент водной миграции (K_x), равный отношению содержания конкретного элемента в воде (в сухом остатке) к кларку его содержания в горных породах данного водосбора (Шварцев, 1999). Чем больше коэффициент водной миграции, тем сильнее элемент выщелачивается из пород и интенсивнее его водная миграция. В соответствии с существующими оценками коэффициентов водной миграции наибольшей миграционной способностью в подземных водах зоны интенсивного водообмена отличаются Cl, Br, повышенной миграционной способностью характеризуются Na, Ca, Mg, F, Mo, Sr, Zn и средняя водная миграция у Cu, Ni, K, P, Mn (Шварцев, 1999).

Вынос растворенных органических веществ (РОВ) с подземным стоком в моря определен на основе данных о содержании органического углерода $C_{орг}$ в подземных водах различных климатических зон. Следует отметить, что к водорастворимым органическим соединениям относятся представители практически всех химических групп и классов (углеводы, белки, липиды, гумусовые вещества, карбоновые кислоты, углеводороды и др.). Источниками органических веществ в подземных водах являются почвы, илы, осадочные горные породы, нефтяные и газовые залежи. Интегральным показателем суммарного количества всех растворенных органических веществ в 1 л воды обычно служит величина содержания их основного элемента – органического углерода $C_{орг}$. При

этом суммарная величина $C_{\text{орг}}$ в большинстве случаев составляет всего около 50 % всех содержащихся в воде органических веществ в пересчете на их полную форму и только иногда достигает 80 %.

Содержание $C_{\text{орг}}$ в подземных водах колеблется от нескольких единиц и первых десятков до 3 тыс. мг/л и зависит от их происхождения и условий залегания. Наиболее высокое его содержание связано с нефтяными и газоконденсатными месторождениями (от 400 до 30 тыс. мг/л). Вне нефтегазовых месторождений глубокие подземные воды содержат в среднем 40 мг/л $C_{\text{орг}}$, а в подземных водах верхней гидродинамической зоны его содержание возрастает от 10–25 мг/л в аридной зоне до 20–40 мг/л в гумидных регионах (Крайнов и др., 1980). При средней концентрации $C_{\text{орг}}$ 20 мг/л вынос растворенных РОВ с непосредственным подземным стоком в моря может достигать 45–50 млн т/год, что соответствует –25 % выноса их с речным стоком (Гордеев, 1983).

Вынос биогенных элементов (БЭ) с подземными водами в моря с трудом поддается расчету из-за редких и не всегда надежных данных. Согласно модельным расчетам, концентрация фосфатов в грунтовых водах обычно не превышает 0,1 мг/л, а концентрация нитратов составляет 1–2 мг/л при минерализации подземных вод 0,5–2 г/л. При этом следует учесть, что соединения фосфора встречаются только в безнапорных водоносных горизонтах, тесно связанных с поверхностными водами и испытывающих существенное антропогенное воздействие. Нитраты за счет своей консервативности могут встречаться на глубинах нескольких десятков и даже сотен метров, а их концентрация существенно возрастает на территориях с сельскохозяйственным производством. Для сравнения отметим, что согласно (Гордеев, 1983), вынос в моря с речным стоком соединений неорганического фосфора составляет 0,4, а суммарного неорганического азота – 11,3 млн т/год. Иными словами, вынос БЭ в моря с подземными водами составляет –50 % их привноса реками.

Исходя из сложившихся представлений о формировании химического состава природных вод верхней части земной коры, можно полагать, что основная концентрация микрокомпонентов в речных водах формируется, прежде всего, за счет подземного питания рек. Именно подземные воды, выщелачивающие при фильтрации водосодержащие горные породы, – основной источник по-

ступления микрокомпонентов (особенно в сравнительно повышенных концентрациях) в поверхностные воды. В соответствии с глобальными оценками подземного стока в реки подземное питание рек составляет в среднем для континентов 24–36 % общего речного стока (Львович, 1974).

Следовательно, средняя концентрация микрокомпонентов в подземных водах верхней гидродинамической зоны не менее, чем в 3 раза выше средней их концентрации в речных водах. По данным (Корж, 1991), только 15 % солей речного стока привнесено в реки из океана благодаря атмосферному влагопереносу. Поэтому следует еще раз подчеркнуть, что формирование состава поверхностных и подземных вод в пределах всей суши происходит за счет выщелачивания химических элементов горных пород. Высокая минерализация подземных вод по сравнению с минерализацией поверхностных обусловлена более продолжительным физико-химическим процессом выщелачивания химических элементов из горных пород.

Из широкого спектра микрокомпонентов в речных водах почти 99 % их стока в моря приходится на 11 элементов (Al, B, Ba, Br, Cu, F, Fe, I, Mn, Sr, Zn). Вынос основных микроэлементов с подземными водами в моря составляет –4,5 млн т/год, или –30 % их привноса с речным стоком. Доля микроэлементов в общем ионном стоке весьма незначительна.

Активная флокуляция органических коллоидов свидетельствует о том, что поступающее в моря с подземными водами РОВ практически не достигает верхних слоев морской воды из-за выпадения его в осадок. Средняя концентрация $C_{\text{орг}}$ в океанической воде ($1,6 \text{ мг/дм}^3$) намного меньше, чем в речных и подземных водах.

Удаление из раствора биогенных элементов (N, P, Si) при смешении подземных и морских вод происходит в основном за счет микроорганизмов, главным образом количества планктона. Активное удаление растворенных фосфатов и нитратов происходит при солености 8-10‰ и продолжается практически до 15‰, когда концентрация нитратов падает почти до нуля.

Элементы основного состава субмаринных вод (Na, K, Ca, Mg, SO_4 , HCO_3 , O) ведут себя консервативно в зоне смешения. Они могут быть использованы как индикаторы степени смешения пресных и соленых вод. Следовательно, можно полагать, что основные ионы субмаринных подземных вод преодолевают геохимический и биологический барьер на границе *морская вода – под-*

земная вода без существенных потерь. Вместе с тем в настоящее время установлено, что в аридной зоне Земли наблюдается химическое осаждение хемогенного карбоната кальция в связи со сдвигом карбонатного равновесия и процесса фотосинтеза.

Потери химических элементов в зоне смешения субмаринных подземных и морских вод в абсолютном и относительном значениях приведены в табл. 3.1.2.

Таблица 3.1.2

Потери химических элементов в зоне смешения
субмаринных подземных и морских вод (по Шварцеву С. Л., 1999)

Химический элемент	Вынос веществ с подземным стоком, млн т/год	Потери в зоне смешения, %	Вынос веществ с учетом потерь, млн т/год
Ca	210	0	210
Mg	45	0	45
Na + K	105	0	105
Si	60	20	48
C	50	5	48
Al	0,64	30	0,45
Cu	0,014	40	0,008
Fe	1,26	80	0,25
Mn	0,12	20	0,1
Ni	0,02	20	0,016
Zn	0,07	10	0,06

Потери элементов в зоне смешения в основном обусловлены гидрогеохимическими процессами, а слабоизученные биологические процессы, связанные с образованием первичной продукции, трудно поддаются количественной оценке.

Наиболее интересными в гидрогеохимическом отношении являются районы проявления современного подводного вулканизма в зонах срединных океанических хребтов. Здесь магма изливается на поверхность или же приближается ко дну океана, вызывая мощный тепловой поток. Молодая океаническая кора сильно трещиновата в результате процессов охлаждения, сжатия и растяжения. Морская вода насыщает трещиноватую зону, охлаждает и разрушает магматическое тело. Этот процесс происходит примерно по схеме: *охлаждение–растрескивание–проникновение воды–конвекция–охлаждение*. Формирующиеся по такой схеме гидротермальные растворы рифтовых зон обычно обогащены CO₂, He₃, H₂, металлами и другими компонентами. Температура этих рас-

творов может быть близка к точке затвердевания магмы (980 °С), однако у поверхности дна за счет процессов перемешивания она обычно составляет 10–30 °С и лишь в отдельных случаях достигает 350 °С. Обогащенные различными химическими элементами термальные газо-водные флюиды служат основным источником полиметаллических и других месторождений. Изотопный состав углерода и гелия гидротермальных растворов в некоторых случаях указывает на ювенильность этих компонентов.

Таким образом, вынос растворенных веществ с подземным стоком – один из наиболее важных природных процессов миграции химических элементов в земной коре. Проведенные расчеты свидетельствуют о существенной роли субмаринного подземного стока в формировании своеобразного гидрогеохимического режима в зоне разгрузки подземных вод. С подземными водами в моря выносятся 25–50 % и более отдельных химических элементов от привноса их реками. Суммарный вынос солей с подземными водами суши в моря превышает 50 % привноса солей реками, что существенно влияет на гидрохимический и гидробиологический режимы прибрежных частей морей.

3.2. Прогнозная оценка возможных изменений стока подземных вод под влиянием климатических изменений и деятельности человека

При рассмотрении негативных воздействий человека на гидрологический цикл внимание сосредоточено на возможном глобальном потеплении Земли. В прогнозах нарушений в гидросфере в результате тепличного эффекта главными являются водяной пар, облака, ледяное альbedo и влияние взаимодействия между океаном и атмосферой.

Так, при повышении концентраций водяного пара в атмосфере, вызываемого повышением температур, эффект глобального потепления мог бы выражаться в увеличении атмосферных осадков при более теплой поверхности Земли. Результаты исследований показывают прирост глобальных осадков от 5 до 15 % от мирового количества осадков, что составляет около 100 мм/год. А повышенные величины глобальных осадков предполагают более

высокий сток, более интенсивное просачивание воды и более высокую величину разгрузки подземных вод. В результате основные потоки гидрологического цикла должны стать более интенсивными. В прибрежных районах потенциально более высокие уровни моря из-за потепления Земли привели бы к увеличению вторжения океанической воды в береговую зону, отнимая часть потенциальной добавки воды в непосредственный сток подземных вод.

Анализ нарушений гидрологического цикла вследствие изменения климата, проводимый на основе глобальных изменений атмосферных осадков, является слишком упрощенным и поэтому не дает конкретной информации о региональных и сезонных климатических нарушениях. Что касается имеющейся влаги на поверхности Земли, она должна увеличиться над большинством северных гумидных регионов зимой вследствие увеличения там количества осадков. Однако некоторые авторы считают вероятным, что летняя почвенная влага должна уменьшиться в среднеширотных континентальных зонах вследствие более коротких периодов атмосферных осадков в зимнее время и более раннего снеготаяния.

Прогноз изменений ресурсов подземных вод под воздействием техногенных факторов. Влияние различных видов деятельности человека на ресурсы и качество подземных вод носит многофакторный характер. В одних случаях влияние антропогенных факторов ведет к увеличению питания подземных вод, формированию искусственных водохранилищ, увеличению эксплуатационных запасов воды и улучшению условий эксплуатации. В других случаях происходит дренаж водовмещающих пород (уменьшение запасов подземных вод) и истощение эксплуатационных запасов.

При оценке возможных изменений ресурсов подземных вод под влиянием техногенных факторов, прежде всего следует отметить, что процессы истощения подземных вод и, более того, их эксплуатационных запасов происходят в основном на локальном уровне, хотя в отдельных регионах, особенно при интенсивной разработке месторождений твердых полезных ископаемых, истощение охватывает огромные территории. Процессы техногенного загрязнения основных напорных водоносных горизонтов, используемых для муниципального питьевого водоснабжения, тоже носят локальный характер. В большинстве случаев техногенное загрязнение подземных вод отмечается в верхних водоносных горизон-

тах, а также в речных долинах с активным взаимодействием поверхностных и подземных вод.

В 1980-е гг. попытка такого прогнозирования была сделана в работе (Язвин и др., 1996). На основе проведенного анализа изменений ресурсов питьевых подземных вод, авторы данной работы пришли к выводу, что при научно обоснованном управлении использованием ресурсов подземных вод, их искусственном питании, а также при обеспечении охранных мер от загрязнения, общий объем эксплуатационных запасов подземных вод, в целом, будет сохраняться на существующем уровне. Необходим прогресс в области технологии отбора подземных вод, а именно – разработка насосного оборудования для извлечения подземных вод с глубины 400–500 м, дешевые методы опреснения солоноватых и соленых вод и т. д. будут способствовать увеличению эксплуатационных запасов подземных вод.

Использование подземных вод сильно варьирует от страны к стране. Климатические и геологические факторы играют ведущую роль при объяснении необходимости использования подземных вод. Как правило, аридные и полуаридные страны, имеющие обширные, мощные и доступные геологические формации – это территории, где подземные воды используются больше.

Комиссия Европейского Союза подготовила проект «Структурной экологической водной директивы» (*Environmental Water Framework Directive*)⁶, которая включает новые и важные положения по водной экономике. Статья 17 гласит: «Общая стоимость работ по разработке водных ресурсов должна оплачиваться за счет прибылей, получаемых от этих ресурсов. Косвенных субсидий следует избегать, потому что они нарушают правила свободного рынка».

Например, в Великобритании проводится исследование влияния откачки воды на минимальный сток около 40 рек. Так, в бассейне реки Панг объем откачки воды был снижен, чтобы сохранить благоприятные условия функционирования реки, для чего требовалось, чтобы фильтрация из реки была минимальной. В Испании была угроза разрушения нескольких водно-болотных угодий из-за понижения уровня воды, вызванного интенсивным отбором воды на оросительные цели.

⁶ Официальный журнал Европейских сообществ. 1997. 17 июня.

Экологические проблемы могут привести во многих странах к ограничению добычи подземных вод. Возможно, это не просто временная «мода», которая исчезнет через несколько лет. «Успех» решения связанных с водой экологических проблем – результат возрастающего понимания экологической роли воды, которая является «кровью, или живицей» природы. Это связано также с участием воды в формировании облика различных ландшафтов.

Заканчивая краткое рассмотрение широкого круга вопросов, связанных с оценкой ресурсов подземных вод различных стран мира, их охраной, использованием и управлением, еще раз подчеркнем, что исследование подземных вод является частью общей проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. При этом основная задача специалистов состоит не только в том, чтобы правильно рассчитать количество воды, которое может быть отобрано скважинами из водоносного горизонта в конкретных гидрогеологических условиях в определенный период времени, но также оценить возможные изменения в различных компонентах окружающей среды (прежде всего в речном стоке, ландшафтах, растительности) и обосновать рекомендации по предотвращению или минимизации возможных негативных последствий. Решение этих вопросов должно быть предусмотрено многолетней программой комплексного использования и охраны водных ресурсов.

Специалисты должны приступить к решению следующих задач:

- разработать и внедрить в практику природоохранные критерии, определяющие допустимое влияние отбора подземных вод на другие компоненты окружающей среды, а также допустимое влияние техногенной деятельности на ресурсы и качество подземных вод;

- усовершенствовать существующие и разработать новые методы прогноза изменения ресурсов и качества подземных вод в условиях интенсификации хозяйственной деятельности и возможных изменений климата;

- разработать математические модели взаимодействия подземных и морских вод в различных геолого-гидрогеологических условиях береговых зон, а также методы прогноза интрузий морских вод в водоносные горизонты в условиях интенсификации отбора подземных вод приморскими водозаборами.

3.3. Геохимическая характеристика состава подземных вод

Как показывают данные табл. 3.3.1, среди вод всех провинций наиболее пресными по средним данным являются подземные воды провинции с развитием многолетней мерзлоты, что естественно, так как наличие мерзлых пород затрудняет значительную инфильтрацию атмосферных осадков в глубокие горизонты зоны гипергенеза и тем самым определяет короткие пути движения подземных вод, а следовательно, и небольшое время их взаимодействия с горными породами. Низкие температуры, характерные для этой зоны, также не способствуют активному взаимодействию воды с породами. Вместе с тем подземные воды рассматриваемой провинции при невысокой их кислотности отличаются исключительно высокими содержаниями растворенного органического вещества, в составе которого часто доминируют фульвокислоты.

Распространенное мнение о широком развитии кремнистых вод в северных широтах не подтверждается конкретными данными, так как содержания SiO_2 здесь оказываются наиболее низкими. Следовательно, наиболее существенное отличие подземных вод рассматриваемой провинции от других заключается в более низком содержании подавляющей части химических элементов, но в высоком – органического вещества при относительно невысокой их кислотности.

Весьма пресные воды формируются и в условиях тропических и субтропических областей, отличающихся наибольшими значениями интенсивности водообмена. Для этой провинции характерны наиболее кислый состав вод, высокие среднегодовые температуры и преобладание подземного стока над поверхностным. Важной особенностью состава подземных вод тропических областей является чрезвычайно высокое содержание в них кремнезема – наиболее высокое из всех провинций подземных вод выщелачивания, что, между прочим, свидетельствует в пользу того, что наиболее типичные кремнистые воды формируются не в северных холодных районах, а в жарких тропических. Такое положение является следствием наиболее кислого характера рассматриваемых вод, а также наиболее высокой их температурой. Весьма высокий

вынос кремнезема относительно суммы основных катионов в водах тропических и субтропических областей хорошо увязывается с явлениями широкой латеризации горных пород, наблюдаемой в этих условиях. С последним обстоятельством связано и наиболее высокое значение отношения калия к натрию, наблюдаемое в водах провинции тропического климата. Высокие среднегодовые температуры определяют и высокую степень минерализации органического вещества в этих условиях, что выражается в повышенном содержании свободной углекислоты и ее высоком парциальном давлении при относительно низком содержании $C_{орг}$ а также Al, Ti, Fe, т. е. элементов-гидролизатов. Это – важное отличие вод тропических областей от вод ландшафтов с низкими температурами.

Следующей, по мере увеличения степени минерализации подземных вод, является область горных массивов, в пределах которой также наблюдается весьма интенсивный водообмен и формируются пресные воды. Характерная особенность последних – относительно высокая их щелочность, обусловленная недостаточным нейтрализующим влиянием органических веществ. Подземные воды горных областей, в отличие от всех других провинций, содержат наименьшие количества растворенного ($C_{орг}$) и минерализованного (CO_2 св.) органического вещества. Рост общей минерализации подземных вод в рассматриваемых условиях обуславливается за счет более активного накопления в растворе практически всех ведущих катионов и анионов. Исключение составляют K, NH_4 и SiO_2 . Рост общей минерализации обуславливает и увеличение содержаний многих микрокомпонентов, хотя далеко не всех. Среди тех, которые накапливаются в водах горной провинции, – Fe, Al, Sr, Br, Ba, Li, Ti, Cr, As, Se, Au, Ra. Любопытно, что в это число входят обычно малоподвижные элементы – гидролизаты. Вместе с тем содержание многих микрокомпонентов (P, Mn, B, Zn, I, Cu, U, Ni, Rb и др.) в рассматриваемых водах значительно ниже, чем в водах тропических областей, которые являются хотя и менее минерализованными, но значительно более кислыми и больше содержат органического вещества. Следовательно, гидрогеохимическая среда определяет способность тех или иных элементов к концентрированию.

Таблица 3.3.1
Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза
(по Шварцеву С. Л., 1998)

Компоненты	Ед. изм.	Подземные воды выщелачивания провинций					Подземные воды континентального засоления	Среднее для вод зоны гипергенеза
		Тропического климата	Многолетней мерзлоты	Умеренного климата	Горных областей	Среднее		
pH	–	6,40	6,53	6,82	7,23	6,75	7,50	6,90
HCO ₃	мг/л	109	82,8	222	169	146	349	187
SO ₄ ²⁻	«	7,10	4,05	18,2	20,3	12,4	304	70,7
Cl	«	7,35	4,67	15,9	12,7	10,1	258	59,7
NO ₃ ⁻	«	1,52	0,31	2,13	2,26	1,56	5,78	2,40
F ⁻	«	0,22	0,19	0,26	0,25	0,23	1,47	0,48
NO ₂ ⁻	«	0,07	0,03	0,10	0,20	0,10	0,53	0,19
Na ⁺	«	10,9	6,64	23,8	13,8	13,8	260	67,6
Ca ²⁺	«	16,6	16,8	38,3	37,8	27,4	86,4	39,2
Mg ²⁺	«	8,07	5,56	16,5	14,5	11,2	46,2	18,2
K ⁺	«	2,25	0,83	2,74	1,55	1,84	18,4	5,15
NH ₄ ⁺	«	0,09	1,09	0,52	0,37	0,52	0,85	0,59
SiO ₂	«	20,9	8,63	13,3	15,2	14,5	31,3	17,9
Сумма	«	185	135	354	288	239	1360	469
CO ₂ (св.)	«	63,1	12,4	20,7	8,11	26,1	28,8	26,6
C _{орг}	«	6,62	12,3	9,86	3,72	8,12	8,95	8,29

Наиболее минерализованными среди вод выщелачивания являются подземные воды областей умеренного климата, развитые на платформах, щитах и реже – на древних складчатых сооружениях. Относительно небольшой водообмен приводит к формированию в этих условиях, близких к нейтральным, подземных вод с общей минерализацией 354 мг/л. Рост суммы солей по сравнению с другими рассмотренными провинциями происходит в основном за счет гидрокарбонатов всех основных катионов, т. е. складывается из суммы продуктов минерализации органического вещества (CO₂) и продуктов разрушения горных пород (катионы). В то же время в этих водах не наблюдается какого-либо накопления кремнезема, что приводит к значительному уменьшению значения SiO₂/Σ катионов относительно других провинций (табл. 3.3.2). Следовательно, уже на этой стадии формирования химического состава подземных вод накопление химических элементов в них происходит не пропорционально, а определяется характером гео-

химической среды. В этом еще раз можно убедиться, изучая поведение микрокомпонентов. Хотя воды рассматриваемой провинции содержат многие элементы в наиболее высоких концентрациях, степень их роста относительно общей минерализации разная у разных элементов. Наибольший рост характерен для Sr и Br, затем следуют P, Mn и K. Содержания $C_{орг}$, Al и Sb не только не повышаются, но довольно резко уменьшаются.

Таблица 3.3.2

Некоторые характерные коэффициенты состава подземных вод зоны гипергенеза (по Шварцеву С. Л., 1998)

Отношения элементов	Провинции подземных вод выщелачивания				
	тропического климата	многолетней мерзлоты	горных областей	умеренного климата	Воды континентального засоления
SiO_2/Σ катионов	0,55	0,29	0,22	0,16	0,076
K/Na	0,21	0,12	0,11	0,11	0,071

Таким образом, воды выщелачивания каждой гидрогеологической провинции характеризуются специфическими, только ей присущими особенностями состава, которые должны найти свое объяснение. Важно также отметить, что с ростом общей минерализации относительная доля кремнезема в водном растворе закономерно уменьшается. Эта крайне важная особенность состава подземных вод зоны гипергенеза, как увидим далее, имеет принципиальное значение.

Средний состав подземных вод выщелачивания практически не претерпел изменений. Уменьшились кларковые значения, более чем в 2 раза, только для Br, U, Ra, так как использовано большее число анализов и в большем числе регионов, а также для Sb, Hg и Au в связи с применением новых, более точных методов анализа. Общая минерализация и содержания макрокомпонентов остались в пределах допустимой погрешности.

Среди микрокомпонентов изменения коснулись только небольшой группы. Так, почти в 2 раза вырос кларк для B, Pb, Ti и $C_{орг}$ из-за данных по тропическим областям, а для Br, I, U, Th, Sb, Co, Ra он понизился примерно в 2 раза, а для Au еще больше, так как получены более надежные данные современными методами анализа.

Важно обратить внимание, что в водах континентального засоления рост содержаний химических элементов происходит непропорционально один другому и общей минерализации воды в целом. Так, при увеличении их минерализации относительно вод выщелачивания в 5,7 раза, содержания магния выросли в 4,1, хлора – в 25,5, натрия – в 18,8, кальция – в 3,2, железа – в 1,7, марганца – в 3,5, меди – в 3,0, фосфора – в 1,1, брома – в 6,4 раза и т. д. Выявленная неравномерность концентрирования химических элементов, как видим, в полной мере распространяется и на микрокомпоненты. Наибольшая степень накопления характерна для Br, Sr, Mn, Li, B, Zn, Ti, U, Au, Se, Ra, Pb, Mo. Все это свидетельствует о глубокой перестройке их химического состава в процессе испарения и взаимодействия с вмещающими горными породами. При этом одни элементы (Ca, Mg, Si) выпадают из раствора в виде вторичных глин и карбонатов, другие (Cl, S, Na, Br, B, Sr) активно накапливаются в растворе в концентрациях, пропорциональных росту общей минерализации. В результате этих процессов соотношение между отдельными элементами и их группами резко изменяется.

Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза оценен с учетом следующих соображений. Аридные области по сравнению с гумидными на земном шаре занимают резко подчиненное положение, поэтому прежде чем рассчитывать средний состав подземных пресных и солоноватых вод, необходимо знать площадное соотношение между двумя перечисленными областями. В этом отношении следует напомнить, что только районы с развитием многолетней мерзлоты занимают около 24 % всей территории материков. Такая же примерно площадь материков занята областями тропического и субтропического климата, а также областями умеренного климата и горами. Кроме того необходимо учитывать, что в пределах провинции аридного литогенеза; пресные воды, не подверженные существенному влиянию процессов континентального засоления, пользуются значительным распространением. С учетом всего сказанного, принято соотношение между распространением вод выщелачивания и вод континентального засоления как 4:1 и на этой основе рассчитаны кларки подземных вод зоны гипергенеза в целом.

Удивительно, но, несмотря на использованную новую информацию значительного объема, кларковые значения изменились в пределах той точности, которая может быть достигнута в настоя-

шее время, т. е. не более чем в 2 раза. Общая минерализация, содержание SiO_2 и pH вод остались без изменений, хотя в структуре состава воды некоторые изменения имеются, так как выросла относительная доля хлоридов Na, а сульфатов Ca понизилась, что сказалось на химическом типе воды. Наибольшие изменения связаны только с элементами, по которым до сих пор имеется либо мало данных (Br, I, Co, Ti), либо ранее использовались ненадежные методы анализа (Au, Sb, Ag, Ga).

Таким образом, впервые в мировой практике для подземных вод верхней гидродинамической зоны получены средние (кларковые) содержания химических элементов. С помощью этих данных можно решать важные проблемы гидрогеохимии глобального масштаба, такие, например, как мобилизация и вынос подземными водами химических элементов, масштабы химической денудации, направленности выветривания горных пород и т. д. А. Е. Ферсман указывал, что «в законах кларков кроются еще огромные области познания мира, и еще огромная исследовательская работа должна вестись, чтобы уточнить эти величины и показать, каковы кларки в разных областях мироздания».

3.4. Формирование химического состава подземных вод

Химический состав подземных вод сложен, так как представляет собой сумму элементов, заимствованных из атмосферы, биосферы и литосферы. При этом соотношение между перечисленными составляющими минерального остатка колеблется в широких пределах в зависимости от влияния конкретных факторов. Однако, если исключить долю атмосферных осадков, то катионный состав воды в своей подавляющей части определяется составом и направленностью преобразования водовмещающих пород. Катионный состав воды отражает различие между составом растворяемых и формируемых пород, следовательно, имеет литогенную природу.

Анионный состав, в пределах пород химического и биогенного генезиса (карбонаты, сульфаты, хлориды, фосфаты и т. д.), определяется только составом водовмещающих пород. В пределах же алюмосиликатов анионный состав воды не зависит от типа пород, а представляет собой продукт диссоциации самой воды, химически связанный с конечным продуктом минерализации орга-

нического вещества (CO_2). Природа анионов, в отличие от катионов, является не литогенной, а гидрогенно-биогенной.

Таким образом, состав воды, в целом, является гетерогенным и определяется ее взаимодействием со всеми основными составляющими окружающей среды, горными породами, органическим веществом и газами. Вместе с тем влияние каждой из этих составляющих на подземные воды определяется не только разнообразными факторами, которые рассмотрены выше, но и этапами, которые проходит вода в конкретных геологических и ландшафтных условиях. Применительно к зоне гипергенеза формирование состава вод начинается в атмосфере и продолжается в почвах и горных породах до тех пор, пока вода не окажется в области разгрузки и не покинет горные породы. В соответствии с этим можно выделить четыре этапа формирования состава подземных вод рассматриваемого цикла: атмосферный, биогенный, литогенный, испарительный и/или криогенный.

Атмосферный этап формирования. Рассмотрим некоторые обобщающие данные (табл. 3.4.1 и 3.4.2). Несмотря на довольно большое разнообразие химического состава незагрязненных промышленными отходами дождевых и снеговых вод, все же они, как правило, отличаются низкой минерализацией, не превышающей в районах гумидного климата 50 мг/л. Исключение составляют только некоторые районы морских побережий, где за счет солей, захватываемых с поверхности океанов и морей, минерализация дождевых вод в отдельные периоды года может быть более 100 мг/л. Но особенно сильно их минерализация возрастает в районах с сухим климатом, где она в отдельные периоды года достигает нескольких граммов на литр. Нельзя не учитывать и того обстоятельства, что с каждым годом все более возрастает роль антропогенных факторов, которые резко изменяют состав атмосферных осадков. Выбросы в атмосферу газов, ее загрязнение отходами приводят к образованию кислот (H_2SO_4 , HNO_3), в ряде случаев щелочей, обогащению вод различными металлами, органическими соединениями. В результате возрастает не только общая минерализация осадков, но изменяются их состав, кислотно-щелочные свойства, агрессивность. По имеющимся данным, в настоящее время антропогенное воздействие на состав атмосферных осадков обнаружено не только в промышленно развитых регионах земного шара, но даже в Гренландии и Антарктиде.

Таблица 3.4.1

Средний состав атмосферных осадков отдельных районов
земного шара, мг/л (по Шварцеву С. Л., 1998)

Компонент	Районы бывшего СССР											США	Япония	Северная Швеция	Бельгия	Калифорния	Венесуэлла	Тасмания
	избыточного увлажнения	достаточного увлажнения		недостаточного увлажнения	сухие	среднеувлаженное	Северо-западная Европа	Юго-восточная Австралия										
		Европа	Азия															
pH	5,8	5,9	6,0	6,3	7,1	6,06	5,47	7,2	5,8	-	-	4,4	4,4	4,8	6,0			
Cl ⁻	4,1	1,8	1,5	3,7	38,9	3,89	3,47	4,43	22,6	1,1	0,4	2,0	1,0	0,2	47,9			
SO ₄ ²⁻	5,0	5,7	4,4	13,6	35,8	7,24	2,19	Сп.	5,3	4,5	2,0	6,0	1,9	0,2	7,6			
HCO ₃ ⁻	5,0	5,7	5,6	16,0	53,0	9,13	-	-	-	-	1,3	-	-	-	-			
NO ₃ ⁻	0,4	0,8	0,7	0,7	0,7	0,60	0,27	-	4,7	-	0,3	2,2	1,9	0,2	0,3			
Ca ²⁺	0,8	2,0	2,0	6,0	24,2	3,37	1,42	1,2	6,5	0,94	0,6	1,3	0,13	0,01	1,7			
Mg ²⁺	0,6	0,5	0,2	2,0	3,2	0,7	0,39	0,5	-	0,36	0,12	0,36	0,04	0,01	2,9			
Na ⁺	3,0	2,4	1,6	4,1	21,2*	3,14	2,05	2,46	22,3	1,1	0,30	0,97	0,55	0,06	29,0			
K ⁺	0,5	0,7	0,7	0,8	-	0,64	0,35	0,37	1,1	0,26	0,19	0,23	0,08	0,04	1,26			
NH ₄ ⁺	0,5	0,6	0,8	0,8	0,6	0,68	0,41	-	2,2	-	0,13	0,55	0,46	0,37	0,04			
Сумма	19,9	20,2	17,4	47,7	177,6	29,5	10,6	8,9	-	8,3	5,3	13,7	6,1	1,1	91,5			

Таблица 3.4.2

Микрокомпонентный состав атмосферных осадков, мкг/л
(по Шварцеву С. Л., 1998)

Компонент	Монголия	Крым	Япония	Италия	Гренландия, лед
Na	-	-	1100	161	12,3±2,2
Si	1244	-	830	752	6,5±8
Fe	30,3	9,48	230	14,0	6,9±2,6
Al	89,3	13,1	110	13,0	10,7±3,4
Pb	1,83	13,8	-	1,7	0,045±0,02
Sr	91,8	-	11,0	9,9	-
Mn	7,92	7,64	-	4,1	0,139±0,045
Zn	59,0	-	4,2	200	0,077±0,042
Cu	6,45	1,82	0,80	2,0	-
Ni	2,64	0,99	-	2,3	-
V	0,76	0,63	1,40	0,8	0,016±0,006
J	-	-	1,80	-	-
P	-	25,3	14,0	480	-
Mo	1,3	-	0,06	-	-
Hg	-	-	-	-	0,03±0,07
Cd	0,91	-	-	0,11	0,0008±0,003
Ba	66,3	-	-	7,4	-
Co	0,35	-	-	0,1	-

Часть химических элементов атмосферные осадки заимствуют из океана. В первую очередь к таким относятся натрий, хлор, йод, бром и некоторые другие. Так, по данным Р. А. Дюса, атмосферные осадки о. Гавайи у океанического побережья содержат в среднем: хлора 7 мг/л, брома 25 мкг/л, йода 10 мкг/л, а на высоте 2,0–2,5 км – 0,3 мг/л, 4,0 и 2,0 мкг/л, соответственно. В Западной Европе содержание хлора в атмосферных осадках в непосредственной близости от берегов морей достигает иногда 200–300 мг/л.

С удалением от морских побережий вглубь континентов все большую роль в атмосферных осадках играют вещества терригенного генезиса, поступающие в атмосферу в результате развития и последующего растворения пылеватых частиц почв и горных пород, а в условиях засушливого климата – и легкорастворимых солей. В последнем случае состав осадков является сульфатным или даже хлоридным. Основная часть солей, растворенных в атмосферных осадках, даже в условиях гумидного климата имеет не морское, а континентальное происхождение, связанное с растворением эоловой пыли и продуктов техногенной деятельности (Посохов, 1969).

Важно обратить внимание, что содержания микрокомпонентов в атмосферных осадках колеблются в значительных пределах, что объясняется влиянием не только естественных, но и техногенных факторов. В этой связи любопытными представляются данные анализа ледяного покрова Гренландии, которые показывают, что древний лед содержит все макро- и микрокомпоненты, за исключением Fe и Al, в значительно меньших (на математический порядок и более) концентрациях.

Кроме солей атмосферные осадки содержат растворенные углекислый и инертные газы, азот, кислород (табл. 3.4.3). При этом в силу различной растворимости отдельных газов соотношение газовых компонентов в растворе отлично от их соотношения в воздухе (табл. 3.4.3, 3.4.4). Часть газов вступает в химическое взаимодействие, образуя новые продукты. Так, CO_2 , взаимодействуя с H_2O , образует угольную кислоту, диссоциация которой приводит к понижению pH и повышению агрессивности выпадающих осадков. Воздушные газы, проникая вместе с водой в горные породы, в значительной мере определяют облик подземной гидросферы. При этом химически активные газы, участвуя в различных реакциях, образуют целую цепь разнообразных вторичных соединений, в то

же время инертные газы могут проникать на большие глубины, существенно не меняя своего состояния, и поэтому служат индикаторами генезиса и путей движения подземных вод.

Таблица 3.4.3
Парциальное давление газов в атмосфере, Па
(по Миртову Б. А., 1961)

Газ	Давление	Газ	Давление	Газ	Давление
N ₂	78,1·10 ³	He	5,2·10 ⁻¹	H ₂	5·10 ⁻²
O ₂	20,9·10 ³	CH ₄	1,5·10 ⁻¹	O ₃	(0,1–1,0)·10 ⁻²
Ar	0,93·10 ³	Kr	1,1·10 ⁻¹	Xe	8,7·10 ⁻³
H ₂ O	(0,1–2,8)·10 ³	CO	(0,06–1,0)·10 ⁻¹	NO ₂	(0,05–2,0)·10 ⁻³
CO ₂	0,03·10 ³	SO ₂	1·10 ⁻¹	Rn	6·10 ⁻¹⁵
Ne	1,8·10 ⁰	N ₂ O	5·10 ⁻²		

Таблица 3.4.4
Состав растворенного в атмосферных осадках воздуха, %
(по Колодяжной А. А., 1963)

Газ	Температура осадков, °С					Состав атмосферы, %
	0	5	10	15	20	
CO ₂	2,92	2,68	2,46	2,20	2,14	0,03
O ₂	33,88	33,97	34,05	34,12	34,17	21,00
N ₂	63,20	63,35	63,62	63,62	63,62	78,97

Следует обратить внимание на то, что атмосферные осадки, несмотря на их низкую минерализацию, относительно кислый характер и отсутствие непосредственной связи с горными породами, насыщены гидроокисными соединениями элементов-гидролизатов: алюминия, титана, ванадия, железа и др., большая часть которых находится в этих водах в форме комплексных соединений или механических и аэрозольных микропримесей. Так, атмосферные осадки содержат от 13 до 110 мкг/л Al (см. табл. 3.4.2), а равновесные с гидроксидом содержания этого элемента в слабокислых и нейтральных средах составляют только 1,0–3,0 мкг/л. Аналогичная картина характерна для Ti, Zr и некоторых других элементов-гидролизатов.

Следовательно, уже на стадии атмосферной эволюции природных вод в их составе происходит накопление ряда металлов в таких количествах, которые превышают степень растворимости их гидро-

кисдных соединений. В то же время содержания кремнезема в атмосферных осадках низки и крайне редко превышают 0,5 мг/л, что делает невозможным образование глинистых минералов в этих условиях. Другими словами, рассматриваемые воды насыщены гидроксидами ряда элементов-гидролизатов, но не насыщены относительно других природных соединений и поэтому потенциально способны к концентрированию подавляющей части химических элементов.

Биогенный этап формирования. Растения и почвы играют важнейшую роль в преобразовании состава воды. Так, дождевая вода, собранная под кронами хвойных деревьев, содержит кальция и натрия в 3 раза, а калия в 17 раз больше, чем дождевая вода, собранная на открытых пространствах. Аналогичные данные приводят многие исследователи, в частности В. А. Кирюхин с соавторами (1989), которые делают следующие выводы:

1) общая минерализация осадков после прохождения кроны леса обычно несколько повышается, особенно в начале выпадения дождей;

2) увеличение минерализации происходит в основном за счет ионов кальция и гидрокарбонат-иона;

3) характерно появление (или увеличение) иона аммония (до 0,1 мг-экв), что связано, очевидно, с разложением органических соединений;

4) растительность способствует некоторому повышению кислотности осадков (рН 5,5–5,9);

5) значительно повышается окисляемость дождевых вод (с 1–4 до 10–20 мг/л в пересчете на кислород);

6) обычно появляется кремнекислота в количествах нескольких миллиграммов на литр;

7) наибольшее влияние на химический состав дождей оказывают хвойные деревья (табл. 3.4.5).

Таблица 3.4.5

Средний состав атмосферных осадков хр. Мяочан, собранных на четырех площадках (24 пробы), мг/л (по Шварцеву С. Л., 1998)

№ площадки	Характер площадки	рН	М	HCO ₃ ⁻ з	Cl ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
			мг/л					
1	Открытая местность	6,0	28,3	12,2	7,09	1,00	8,05	–
2	Под елью	5,7	55,5	30,5	10,6	12,0	2,30	0,10
3	Под березой	5,9	27,2	12,2	7,09	5,61	2,30	0,02
4	Под голубичником	5,9	85,6	18,3	7,09	5,61	4,60	0,02

Атмосферные осадки, богатые кислородом, прежде всего окисляют органическое вещество и обогащаются дополнительными порциями углекислого газа, что ведет к резкому увеличению его парциального давления. Этому же способствуют и дыхательные функции корневых систем. Одновременно часть органического вещества растворяется в подземных водах и обогащает их различными органическими кислотами (гуминовые, фульвокислоты, муравьиная, уксусная и др.), а также продуктами их диссоциации.

Мигрирующие вместе с подземными водами в более глубокие водоносные горизонты органические вещества, постепенно окисляясь, служат дополнительным источником углекислого газа, оксидов азота и других продуктов окисления. Одновременно из органических веществ в раствор поступают биогенные элементы: С, N, К, Р, Са, S, Si, частично Al, Fe, Mn. Особая роль при этом принадлежит кремнезему, содержания которого в растворе контролируют возможность образования биогенных глин. Следовательно, в зависимости от масштабов минерализации и растворения органического вещества, а также интенсивности водообмена почвенные воды обогащаются тем или иным количеством биогенных элементов, способных принять участие в образовании вторичных глин (табл. 3.4.6).

Таблица 3.4.6

Соотношение между поступлением элементов с опадом и их выносом
внутрипочвенным стоком, кг/га (по Шварцеву С. Л., 1998)

Растительность	Динамика элементов	Si	Al	Ca	K	P	N
Дубняк	Поступает с опадом	29,0	5,5	83,9	35,6	7,4	42,4
	Выносятся со стоком	0,02	0,53	4,01	0,71	Сл.	0,75
	Вынос, % от поступления	0,07	9,6	4,78	1,96	-	1,78
Осинник	Поступает с опадом	21,0	6,0	85,3	42,7	9,9	31,7
	Выносятся со стоком	0,008	0,4	1,59	0,45	Сл.	0,64
	Вынос, % от поступления	0,04	6,67	1,86	1,05	-	2,02

Все сказанное подтверждает известное положение В. В. Докучаева о том, что почва представляет собой самостоятельную и относительно замкнутую систему, в которой разрушение органического вещества сопровождается участием освобожденных элементов в новом биологическом цикле и слабым выносом их за пределы почвенного горизонта поверхностными и подземными водами. Тем не менее, роль почв в формировании состава природных вод весьма существенна. Так, например, В. И. Вернадский

(1960) указывал, что в составе речных вод до 90 % солей заимствовано из почвенных растворов.

Таким образом, роль органического вещества почв заключается в обогащении подземных вод, прежде всего, углекислым газом, различными органическими кислотами, биогенными элементами и реже метаном. В результате в почвенных горизонтах происходит значительное изменение газового состава воды и характера геохимической среды (рН и Eh). Высокие содержания органических кислот в растворе, особенно гумусовых и фульвокислот, резко увеличивают его агрессивные свойства относительно алюмосиликатов, разрушение которых в этих условиях протекает интенсивно.

Различный характер геохимической среды в почвах разных климатических зон определяет и разный характер выветривания алюмосиликатов. Почвенные воды умеренных влажных зон уже в пределах гумусового горизонта содержат такие концентрации кремнезема, при которых термодинамически устойчивыми оказываются глинистые минералы. Иная картина характерна для тропических регионов, в которых развиты латеритные почвы. Просачивающиеся воды содержат кремнезем в небольших количествах, что термодинамически смещает равновесие в область устойчивости не глинистых минералов, а гидроксидов железа и алюминия, которые и образуются в этих условиях.

Поэтому почвенную стадию эволюции состава подземных вод называют биогенной метаморфизацией. Таким образом, роль живой материи исключительно высока – она переводит элементы в подвижную форму, концентрирует их на поверхности земли и тем самым делает доступными для атмосферных осадков.

Итак, состав почвенных вод различен: от кислых до щелочных и от ультрапресных до соленых, и определяется общими ландшафтно-геохимическими условиями. Поэтому подпочвенные водоносные горизонты получают воду различного химического состава. Однако имеются и общие черты: 1) любые, даже самые соленые почвенные воды термодинамически неравновесны относительно первичных алюмосиликатов; 2) почвенные воды содержат значительный резерв угольной кислоты, либо пока еще не окисленных органических соединений, способных в дальнейшем пополнить ее запасы. Эти две характерные черты почвенных вод определяют их непрерывное химическое взаимодействие с вмещающими породами и, в первую очередь, с алюмосиликатами.

Литогенный этап формирования. В случае карбонатных пород, с которыми в условиях гумидного климата подземные воды находятся в неравновесном состоянии, происходит их растворение и формирование гидрокарбонатных кальциевых или кальциево-магниевого вод. При этом, чем меньше интенсивность водообмена и больше время нахождения воды в горных породах, тем выше их минерализация вплоть до полного насыщения воды карбонатами Са. В условиях лесостепных, степных и пустынных ландшафтов почвенные воды уже насыщены относительно кальцита и поэтому, за редким исключением, не способны в дальнейшем к растворению этих минералов.

При наличии в горных породах сульфатных или хлоридных солей последние растворяются достаточно быстро и контролируют формирование, соответственно, сульфатных или хлоридных вод. Поскольку растворимость гипса не превышает 2,5–2,8 г/л, а галита – достигает 300 г/л, соответственно максимально возможная минерализация подземных вод не превышает указанных пределов. Если в породах имеются другие растворимые соли, то их влияние на состав вод также контролируется степенью их растворения и количеством солей в водовмещающих породах.

В условиях верхней части земной коры в алюмосиликатные породы поступают растворы от ультрапресных до соленых и даже рассолов, что определяет различное их взаимодействие с водовмещающими породами. В том случае, когда атмосферные осадки, пройдя почвенный горизонт, остаются достаточно кислыми, ультрапресными и содержат мало кремнезема (<5 мг/л), что возможно в условиях весьма интенсивного водного обмена, формируется кислый железисто-алюминиевый геохимический тип вод. В этом случае в раствор переходят подвижные катионы, практически весь кремний и микрокомпоненты, которые не связываются полуторными окислами, т. е. большая часть (более 50 %) объема исходной породы оказывается в растворе. При этом катионный состав воды полностью контролируется составом исходных алюмосиликатов и является в пределах кислых пород натриевым, калиево-натриевым или натриево-кальциевым, в средних и основных – кальциево-магниево-кальциевым или магниево-кальциевым, в ультраосновных – магниевым и т. д.

Вследствие интенсивного водообмена общая минерализация таких вод остается весьма низкой (<200 мг/л), невысокие содержа-

ния катионов при высоком парциальном давлении CO_2 определяют их слабокислый и даже кислый характер. Вынос кремнезема из пород обуславливает его высокие концентрации в растворе относительно подвижных катионов. Поэтому по составу, в обычном понимании, эти воды являются кремнисто-гидрокарбонатными, в них кремнезема тем больше, чем больше HCO_3 . Такие воды развиты в тропических областях избыточного увлажнения. Для их формирования необходим весьма интенсивный водообмен.

Равновесные с каолинитом воды отличаются несколько более высокой минерализацией (0,1–0,3 г/л), слабокислым и нейтральным характером (рН 6,0–7,0), гидрокарбонатным составом. Поскольку и в этом случае нет барьеров для накопления ведущих катионов в растворе, катионный состав вод полностью определяется составом водовмещающих пород. Такие воды широко развиты в условиях как тропического, так и умеренного климата на участках активного водообмена в пределах развития лесных ландшафтов.

При прочих равных условиях, однако, более благоприятная обстановка для формирования рассматриваемого типа вод складывается в тропических ландшафтах, так как при одной и той же минерализации воды этой зоны более кислые, чем воды умеренной зоны. А это определяет большую устойчивость каолинита относительно других глинистых минералов в условиях тропического климата. В умеренной зоне при более высоких значениях рН, но при одном и том же содержании кремнезема, более устойчивым оказывается не каолинит, а иллит, который, кроме кремния и алюминия, связывает калий, а также сорбирует микроэлементы. Все это, сказывается на составе вод, в частности, на поведении калия, содержания которого в водах умеренной зоны более низкие, чем в водах тропиков.

Если взаимодействие воды с алюмосиликатами продолжается, в растворе растет содержание подвижных катионов и рН, что приводит к насыщению раствора не только каолинитом, но и монтмориллонитом, который при своем образовании связывает не только кремний и алюминий, но и частично подвижные катионы.

Растворение алюмосиликатов с образованием монтмориллонита сопровождается ростом рН. А это, как известно, приводит к уменьшению растворимости карбонатов. Поэтому на определенном этапе эволюции состава подземных вод, а именно при $\text{pH} > 7,4$

и одновременно общей минерализации $>0,6$ г/л, происходит их насыщение продуктами растворения кальцита и формирование щелочного карбонатно-кальциевого геохимического типа вод. С этого момента состав раствора контролируется не только глинами, но и карбонатами. Поэтому дальнейшая его эволюция связана с преимущественным концентрированием натрия, что, в конце концов, приводит к накоплению в растворе соды.

Следовательно, увеличение солености воды происходит в зависимости от одной и той же причины – времени взаимодействия в системе *вода – порода*. Это же характерно и для горных областей. При этом часть элементов, освобождаемых при растворении первичных горных пород, непрерывно связывается вторичными минералами, которые имеют разное распространение. В этой связи уместно напомнить, что еще в 1946 г. В. А. Ковдой было введено понятие об ареале аккумуляции, включающем территорию, охватывающую совокупность ландшафтов и природных областей, где происходит образование однотипных вторичных почвенных соединений, их накопление в почвах, грунтовых водах и коре выветривания. Выделенные им ареалы приведены в табл. 3.4.7.

Таблица 3.4.7

Ареалы аккумуляции продуктов выветривания и почвообразования на суше
(по Шварцеву С. Л., 1998)

Ареал	Соединение	Область аккумуляции
Весьма широкий	R_2O_3 , SiO_2 , глины	Элювия, делювия, пролювия, пойменного и дельтового аллювия, конечные водоемы
Умеренно широкий	$CaMg(CO_3)_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4$	Делювия, пролювия, пойменного и дельтового аллювия, низменности, конечные водоемы
Узкий	$MgSO_4$, Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2CO_3	Пойменного и дельтового аллювия, низменности, конечные водоемы
Весьма узкий	$NaNO_3$, KNO_3 , $CaCl_2$, $MgCl_2$	Центральные, наиболее сухие части низменностей и пустынь

Образуюсь в результате выветривания, почвообразования и жизнедеятельности организмов, эти соединения вместе с тем отличаются сравнительно низкой растворимостью и потому практически повсеместно мигрируют в природных водах в форме насыщенных растворов, гидрозолей или тонких суспензий. Поэтому они легко выпадают в осадок на месте и вблизи мест их образования. В то же время, мигрируя в форме насыщенных растворов, они

в слабой, но заметной форме участвуют в процессах аккумуляции во всех природных зонах, где происходит хотя бы частичное сезонное испарение природных вод.

Применительно к подземным водам наиболее широко распространена геологическая гипотеза образования соды за счет выветривания массивно-кристаллических и осадочных пород (Ф. Ф. Кларк, И. П. Герасимов, Ю. Р. Никольская, Н. М. Страхов, Е. В. Посохов). Согласно этой гипотезе, освобождающиеся при выветривании алюмосиликатов основания связываются с CO_2 , образуя гидрокарбонаты. Появление ионов натрия в сочетании с HCO_3 обусловлено выветриванием полевых шпатов, полимиктовых песчаников, аркозовых песков, средних и кислых магматических пород и других подобных образований. Процессы выветривания ускоряются присутствием в воде CO_2 , органических веществ, влиянием растительности, повышением температуры воды, понижением pH и т. д.

Важно поэтому уяснить, в каких случаях происходит избирательное концентрирование в растворе гидрокарбонатов Na, а не других ионов, и почему содовые воды в зоне гипергенеза свойственны преимущественно степным и лесостепным ландшафтам и формируются не везде, где протекают процессы выветривания алюмосиликатов.

Ответ на поставленный вопрос многие исследователи ищут в особенностях климата, который контролирует температурную дифференциацию солей, в различной подвижности химических элементов, геохимической работе живого вещества, сорбционной емкости продуктов выветривания и т. д. Поэтому состав исходных пород для формирования соды не имеет существенного значения.

С таким подходом к явлению содообразования не согласен Е. В. Посохов, который, считая, что в пределах изверженных пород чаще всего формируются гидрокарбонатные кальциевые воды, заключает, что благоприятная обстановка для формирования гидрокарбонатных натриевых вод «создается только в массивах, так называемых, щелочных гранитов, богатых натриевыми полевыми шпатами» (Посохов, 1969, с. 10) и «в песчаниках, песках, конгломератах, представляющих собой продукт разрушения изверженных пород соответствующего минерального состава» (Посохов, 1969), т. е. этот исследователь ведущим фактором содообразования считает тип горных пород.

Все определяется стадией их выветривания, которая наступает с момента насыщения подземных вод кальцитом, и с этого момента начинается накопление соды в растворе и продолжается до тех пор, пока не будет подавлено солями испарительной концентрации, т. е. 4 г/л и более. Такие условия характерны для зоны лесостепей, т. е. для зоны начального этапа континентального засоления. Однако содообразование, как естественный этап эволюции состава вод, может происходить и без участия процессов континентального засоления, как на небольших глубинах, включая зону аэрации, так и на значительной глубине, где испарение воды в принципе невозможно. Все дело в стадии взаимодействия воды с горными породами. Прекрасным примером этого является Кузбасс, в пределах которого на той или иной глубине происходит смена гидрокарбонатных кальциево-натриевых вод натриево-кальциевыми, т. е. наблюдается этап начального содообразования, усиливающегося с глубиной.

Содообразование активно происходит либо при наличии начальных стадий континентального засоления (лесостепные и прилегающие к ним области), либо при длительном нахождении воды в горных породах ниже местного базиса эрозии (артезианские бассейны и их склоны), либо при погружении инфильтрационных вод по зонам тектонических нарушений в глубокие части горноскладчатых областей.

Таким образом, формирование содовых вод – естественное следствие взаимодействия подземных вод с алюмосиликатными горными породами и связано оно с определенной стадией их эволюции, обусловленной образованием карбонатов и глин монтмориллонитового состава. Другими словами, сода образуется не на всех этапах выветривания алюмосиликатов, а лишь когда создаются благоприятные для этого условия, определяемые соответствующим водообменом и геохимической средой.

Действительно, процессы сульфатредукции в подземных водах развиты весьма широко и играют важную роль в образовании и накоплении соды в озерах, донных иловых осадках озер и морей, водах некоторых артезианских бассейнов, иногда в болотах. Восстановлению сульфатов благоприятствуют обогащение горных пород органическим веществом, их тонкозернистость, слабый водообмен, изолированность системы от свободного кислорода, по-

вышенная сульфатность вод. К сказанному необходимо добавить, что низкая растворимость карбонатов кальция препятствует концентрированию в слабощелочных и щелочных водах значительных ($> 0,5$ г/л) количеств гидрокарбонатов Са. Наблюдения показывают, что коллоидный комплекс, обогащенный Na, встречается крайне редко. Еще реже можно наблюдать случаи, когда поглощенный комплекс, состоящий из Na, заменен на Са без существенных кристаллохимических преобразований глинистых минералов.

Но самое любопытное в другом: авторы независимо от своего желания, показали, что Na начинает доминировать над Са при минерализации 0,6–0,8 г/л, что соответствует теоретическим положениям содообразования, если таковое происходит за счет выветривания алюмосиликатов. Наконец, В. Г. Попов и другие заключают, что «подобный характер связи дает основание предположить существование природного механизма, регулирующего поступление в раствор натрия и одновременный вывод из него кальция» (Попов и др., 1992, с. 31). Но ведь это то, что нужно для образования соды по развиваемым нами представлениям: Na поступает из горной породы, а Са связывается кальцитом и монтмориллонитом. При этом обратная связь будет строгой только в том случае, если водный раствор насыщен к кальциту.

Второе доказательство в пользу ионного обмена авторы видят в результатах экспериментальных исследований, суть которых в том, что проводились вытяжки из рыхлых отложений водой атмосферных осадков. Дело в том, что вытяжка – это результат конгруэнтного растворения солей, тем более, что эксперимент проводился в течение всего одних суток, и она не имеет никакого отношения к реальной природной системе, на что еще в 30-е гг. указывал В. И. Вернадский. Думается, что комментарии здесь излишни.

Содообразование – это естественный этап развития системы *вода – порода*, связанный с осаждением карбоната Са наряду с образованием монтмориллонита и других глин, которые также выводятся из раствора Са, Mg, К и, частично, Na. Однако большая часть последнего сохраняется в растворе. При этом чем больше коренные горные породы (а не продукты выветривания!) содержат Na, тем, при прочих равных условиях, больше вероятность и масштабность формирования содовых вод, хотя последние могут формироваться в пределах любого типа пород. Подчеркнем еще раз, что

нельзя путать содовые воды с обычными гидрокарбонатно-натриевыми, которые формируются в пределах богатых Na горных пород на ранних стадиях эволюции системы *вода – порода*.

Испарительный этап формирования. Работами этих и многих других исследователей установлено, что в процессе испарительной концентрации происходит последовательное осаждение из воды гидроксидов Al, Fe, Mn, глинистых минералов различного состава, сульфатов и фосфатов, карбонатов Ca и Mg, сульфатов Ca и Na, хлоридов Na и K, Ca и Mg и, наконец, нитратов. Соответственно, растет общая минерализация подземных вод, и изменяется их состав от кремнисто-гидрокарбонатных разнообразного катионного состава через гидрокарбонатные натриево-кальциевые и натриевые, сульфатные натриевые к хлоридным натриевым и натриево-кальциевым со всеми переходными подтипами. В этих условиях формируются два важных геохимических типа вод: солончатый сульфатно-кальциевый и соленый хлоридно-натриевый.

В природных условиях испарительная концентрация происходит при постоянном движении подземных вод и их взаимодействии с вмещающими горными породами. Это приводит к большому разнообразию состава вод континентального засоления и их равновесному состоянию с вторичными продуктами. На территории Чада первым минералом, с которым устанавливается равновесие подземных вод, является Mg-монтмориллонит, затем кальцит, аморфный кремнезем, гипс, ярозит и мирабилит.

Важно, что равновесие с кальцитом и Mg-монтмориллонитом устанавливается в водах на ранних этапах их эволюции, когда степень концентрирования относительно атмосферных осадков не превышает двух, а общая минерализация – 1 г/л. Воды континентального засоления обычно слабощелочные, солончатые и соленые, пестрые по составу. Содержания некоторой части микрокомпонентов и кремнезема в водах хотя и повышаются по мере концентрирования раствора и увеличения его щелочности, но строгой пропорциональной зависимости между этими параметрами в подавляющем большинстве случаев не наблюдается, что объясняется соосаждением малых элементов с выпадающими из раствора при его концентрировании солями и глинистыми минералами. И только подвижные элементы, как бром, бор, йод, сера, молибден, литий, стронций и другие, наряду с натрием и хлором, способны к

значительной концентрации в соленых водах. Следовательно, по мере увеличения солености раствора доля химических элементов, способных оставаться и концентрироваться в жидкой фазе, неуклонно уменьшается, что приводит к снижению многообразия ее состава, качественному обеднению спектра химических элементов в соленых водах и рассолах, хотя абсолютные их содержания остаются высокими.

Проблема источников солей в регионах континентального засоления остается спорной и вызывает разногласие исследователей. Имеется, по крайней мере, три основные гипотезы происхождения солей в почвах и водах аридных регионов: 1) морская; 2) континентальная и 3) атмосферного солепереноса.

Классические представления об источниках солей в аридных регионах наиболее полно обобщены и сформулированы В. А. Ковдой (1973), который, опираясь на природные данные, справедливо считает, что главными источниками солей выступают горные породы не только самих бессточных котловин, но и породы окружающих горных территорий. При этом хлоридно-сульфатные и хлоридные соли аккумулируются в наиболее удаленных от горных сооружений и наиболее пониженных частях континентальных депрессий, характеризующихся аридным климатом.

Попытки показать несостоятельность континентальной гипотезы засоления предпринимались неоднократно. Например, В. А. Казанцев (1990) на примере Барабинской и Кулундинской равнин утверждает невозможность засоления почв и вод за счет поступления солей из несоленосных почвообразующих пород. Он приходит к выводу, что ни морские, ни континентальные породы Барабы и Кулунды не являются основными источниками солей в современных почвах и водах юга Западной Сибири. Таковыми, по его мнению, являются солевые аккумуляции соседних аридных территорий, морские и океанические воды, а механизм их доставки – атмосферный солеперенос. Возникает только немаловажный вопрос: а соседние регионы откуда берут соль?

Как было показано выше, источниками солей, как и в других ландшафтных условиях, являются горные породы, но при этом соли в немалой степени концентрируются в растворе под действием испарения, что резко меняет геохимическую среду и состояние равновесия в системе, в которой раствор последовательно становится равновесным с гипсом, галитом, ярозитом, мирабилитом и т. д.

Образовавшиеся легкорастворимые соли вновь растворяются выпадающими атмосферными осадками, тем самым приближая геохимическую среду, к исходной. Поэтому при контакте уже соленой воды с коренными породами равновесие в системе устанавливается такое, которое определяет переход любого элемента из исходной горной породы во вторичную соль того или иного состава и, конечно, глины.

Легкорастворимые соли, образованные на земной поверхности, с ветром попадают в атмосферу, где, растворяясь, повышают соленость атмосферных осадков, с которыми снова возвращаются в исходную систему *вода – порода*, т. е. соли, как и вода, включаются в процессы круговорота как общего свойства движения вещества в зоне гипергенеза. В то же время часть солей с подземным стоком выносятся из конкретного региона в соседний или даже Мировой океан. Следовательно, накопление солей возможно только в том случае, если масштабы их поступления в систему из первичных пород или других источников превышают масштабы выноса их из той же системы с подземным стоком. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Итак, соли, как и вода, частично участвуют в локальном круговороте вещества. Кроме солей локального генезиса в круговороте присутствуют соли, приносимые с другого региона или океана. Часть солей уносится из региона ветром, поверхностным и подземным стоком. Определенная доля солей поступает в воду за счет горных пород, большая часть которых при благоприятных условиях осаждаются в почвах и горных породах, но всегда определенная их доля остается в растворе. При этом источником солей служат горные породы не только региона, где наблюдается засоление, но и окружающих горных сооружений, сток с которых направлен в континентальную депрессию. На это важное обстоятельство неоднократно указывал В. А. Ковда, т. е. соли концентрируются на локальных участках, но собираются с огромных территорий.

Далеко не все соли, выпадающие с атмосферными осадками, принесены с океана, так как значительная их часть относится к вторичным или циклическим, т. е. имеет местное происхождение и сформирована за счет горных пород. При этом доля циклических солей значительно выше океанических. Важно еще раз подчеркнуть, что высокие значения атмогенной составляющей подземного

химического выноса, характерные для аридных регионов, обусловлены не региональным процессом солепереноса из океана, а локальным обогащением атмосферных осадков солями местного генезиса. В каждом конкретном случае соотношение доли океанических и континентальных солей должно устанавливаться специально. Из рисунка 3.4.1 также следует, что в принципе в любом регионе возможны три различных случая соотношения источников солей.

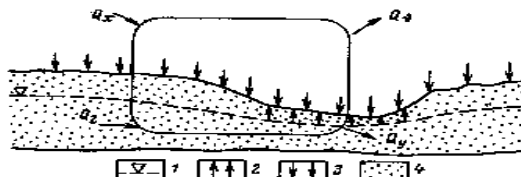


Рис. 3.4.1. Источники и циклы солей в аридном климате:

1 – уровень подземных вод; 2 – участки интенсивного испарения; 3 – участки питания подземных вод; 4 – водоносный горизонт

Первый случай приводит к суммарному накоплению солей в подземных водах, почвах и продуктах выветривания независимо от деталей их распределения в регионе. Последний – в этом случае подвержен устойчивому засолению. Ареал солей непрерывно расширяется (конечно, в масштабах геологического времени), соленость воды возрастает, количество солей растет. Второй – обеспечивает стабильное, хотя и медленное, рассоление региона. И, наконец, третий, хотя и достаточно маловероятный, обеспечивает полный баланс приходной и расходной частей соли. В этом случае количество солей в регионе практически не меняется, процессы засоления или рассоления не наблюдаются. Но так как в отдельных частях региона может происходить и то, и другое, масштабы перераспределения солей могут быть значительными.

Следовательно, соленакопление, как и содообразование, – это следствие одной из стадий взаимодействия воды с горными породами на определенном этапе своей эволюции, которая достигается в условиях крайне замедленного водообмена, интенсивного испарения и геологически длительного развития региона в условиях аридного климата, обеспечивающего аккумуляцию солей из горных пород огромного водосборного бассейна на локальных, отно-

сительно небольших, площадях. При этом главным источником солей выступают горные породы, в основном не морского генезиса.

Криогенная метаморфизация подземных вод. В северных же широтах функции испарения в некоторой степени выполняет вымораживание подземных вод, которое также удаляет свободную воду и тем самым концентрирует элементы. Вымораживание является частью более широкого явления, которое, по Е. В. Пиннекеру, носит название криогенеза – совокупности физико-химических процессов, протекающих в криолитосфере, а также в сезон померзлых пород. Особые условия формирования состава подземных вод под влиянием криогенеза определяются тем, что, во-первых, вода находится в твердой фазе или имеет низкую (вплоть до отрицательной) температуру, во-вторых, затруднен и подавлен доступ «свежих» вод и, в-третьих, специфическими являются процессы преобразования пород.

Вымораживание воды приводит к образованию твердой фазы льда, минерализация которого ниже исходной воды и повышает минерализацию оставшегося раствора. Количество вовлеченных в лед солей зависит от их концентрации в оставшемся растворе, состава пород, интенсивности водообмена и скорости образования льда. Медленное, постепенное вымораживание содействует образованию наименее минерализованных льдов.

Между льдом и промерзающим раствором происходит перераспределение солей. В лед соли вовлекаются избирательно. Одновременно с кристаллизацией льда из раствора выделяются соединения, достигающие при соответствующей температуре предела насыщения: из пресных вод выпадает карбонат кальция, а затем и карбонат магния; соленые воды и рассолы лишаются сульфатов кальция и натрия. Вымораживание приводит к концентрированию наиболее подвижных и хорошо растворимых соединений – гидрокарбоната натрия, сульфата магния, хлоридов кальция, магния и натрия. При последующем оттаивании льда выпавшие соли переходят в раствор не полностью, снижают минерализацию и меняют его состав по сравнению с исходной водой.

Чередование во времени процессов вымораживания и оттаивания пресных гидрокарбонатных кальциевых вод в итоге ведет к формированию менее минерализованных гидрокарбонатных натриевых вод. Вымораживание соленых вод обеспечивает появление рассолов с повышенным содержанием хлоридов кальция и магния, а при низких температурах – также натрия. К этому следу-

ет добавить, что процессы промерзания и оттаивания увеличивают выщелачивающую способность воды: оттаявшая после промерзания порода способна переводить в раствор примерно в два раза больше солей, чем порода, не подвергшаяся криогенезу. Кроме того, при переходе температуры от положительной к отрицательной поглощение породой элементов, вероятно, меняется на обратное, т. е. усиливается вытеснение из поглощенного комплекса кальция и магния и связывание породой натрия.

Охлаждение промерзающих таликов вызывает значительное увеличение минерализации подземных вод. Уже при температуре $-1,2$ °С из раствора начинает выпадать гидрокарбонат натрия, и раствор обогащается хлоридом магния. В подозерных таликах минерализация подземных вод местами достигает 3–5 г/л. Еще выше она в жидкой фазе, сохранившейся в виде линз среди толщи многолетнемерзлых пород, где описанным путем возможно формирование хлоридных магниево-натриевых и магниевых вод высокой минерализации. Недалеко от Якутска, в частности, обнаружена в аллювии линза рассолов с минерализацией 60–76 г/л. Источником солей здесь является не только сама вода, но и почва, представленная сульфатными и хлоридными солончаками.

Своеобразный отпечаток накладывает мерзлота на подмерзлотные воды – образует ниже современной подошвы мерзлых пород зону «опреснения», которая глубже резко переходит в зону «концентрирования». Последняя, по мнению Р. С. Кононовой, отвечает глубине максимального промерзания в прошлые, более холодные эпохи. Ниже располагаются не измененные криогенезом подземные воды. Таким образом, появление зон «опреснения» и «концентрирования» обязано палео-мерзлотным условиям.

Подземные воды с отрицательной температурой, которые Н. И. Толстихин называет криопэгами («холодные воды»), почти всегда представлены рассолами. Весьма своеобразными по составу являются связанные незамерзающие воды в тонких пленках многолетнемерзлых пород. По нашим данным, в пределах сульфидных месторождений они высококонцентрированные сульфатные, с исключительно высоким содержанием тяжелых металлов. В пленочных водах не исключается наличие жидкой уголекислоты и аномальных содержаний других элементов. Восходящая миграция таких вод и вымораживание их в деятельном слое приводят иногда к засолению надмерзлотных вод и почвенных горизонтов.

3.5. Соотношение состава подземных вод и горных пород

Напомним высказывание римского ученого Плиния Старшего (I в. до н. э.): «Каковы породы, таковы и воды» (Основы гидрогеологии, 1980). Этот постулат в той или иной форме признается и в наше время. Так, Е. В. Посохов (1975) считает минеральный состав и петрохимические особенности горных пород ведущим фактором формирования минерализации и химического состава подземных вод, указывая, что «...в мономинеральных породах химический состав вод находится в соответствии с химическим составом и растворимостью самих пород. В полиминеральных породах химический состав воды отражает, главным образом, состав хорошо растворимых минералов». Аналогичные идеи о подчиненности состава воды составу горных пород можно найти во многих других отечественных и зарубежных изданиях.

Таким образом, в течение более двух тысячелетий геохимические связи состава воды и горных пород рассматриваются как очень простые, и не требующие особых доказательств. Даже тогда, когда на базе основополагающих работ В. В. Докучаева в начале XX в. был обоснован принцип зональности грунтовых вод, а еще раньше обнаружены ископаемые седиментационные воды, эти открытия не внесли существенных изменений в существующие взгляды. Понадобился неотразимый удар основоположника современной гидрогеохимии В. И. Вернадского (1960), чтобы показать, что состав воды есть функция эволюции системы *вода – порода – газ – органическое вещество*. При этом В. И. Вернадский решающее значение в формировании состава воды придавал не горным породам, а газам и органическому веществу, и той геохимической обстановке, которую формируют эти компоненты. В последующем значительный вклад в разработку отдельных сторон этой проблемы внесли А. М. Овчинников, А. И. Перельман, А. А. Карцев, Е. В. Пиннекер, Е. В. Посохов, А. В. Щербаков и др.

Обобщая накопленные многочисленные данные и анализируя соотношение состава воды и горных пород, А. М. Овчинников (1970) предложил новую формулировку древнего постулата в следующем виде: «Вода такова, какова геологическая история района, в которой она находится». Замена одного постулата на другой не вскрывает соотношения между составом воды и горных пород,

между геологическими и климатическими факторами их формирования, не увязывает состав воды с характером геохимической среды.

Между тем проблема рассматриваемого соотношения приобретает все большее теоретическое и практическое значение. Решение проблем выветривания, формирования химического состава подземных вод, диа- и катагенетического преобразования горных пород – вот далеко не полный перечень проблем, требующих знания соотношения состава воды с горными породами.

В последние годы благодаря применению новых методов исследования системы *вода – порода*, включая методы термодинамики, кинетики, массопереноса, изотопного обмена, физико-химического моделирования, как взаимосвязанных составляющих единого природного процесса, удалось вскрыть принципиально новые стороны взаимодействия воды с горными породами, позволяющие с иных позиций трактовать развитие этой системы. Оказалось, что совершенно особая роль принадлежит, прежде всего, алюмосиликатам. Уникальность системы *вода – алюмосиликаты* заключается в ее способности к непрерывной физико-химической и геологической эволюции, включающей формирование все новых и новых вторичных минеральных новообразований и геохимических типов воды, которые сами после возникновения включаются в процесс дальнейшей эволюции, развивая и усложняя последнюю. В этом состоит один из важнейших законов физико-химической эволюции системы *вода – порода*, позволяющий разобраться и в проблеме соотношения состава воды и горных пород.

Следовательно, когда мы рассматриваем соотношение состава воды с породой, в первую очередь, необходимо разобраться с системой *вода – эндогенные алюмосиликаты*, так как все другие типы пород являются ее производными. Взаимодействие же воды с этими породами носит стадийный характер. На каждой из стадий взаимодействия меняются соотношение выносимых и накапливаемых элементов, состав вторичной минеральной фазы и геохимический тип воды. Важно также, что по мере эволюции системы *вода – порода* растет суммарное содержание химических элементов в растворе, но уменьшается соотношение между их долей в воде и вторичных минеральных фазах. Все это ведет к непрерывному увеличению разницы между составом воды и составом исходной породы (табл. 3.5.1).

Таблица 3.5.1

Отношение содержания химических элементов в водах относительно горных пород для разных геохимических типов выветривания (по Шварцеву С. Л., 1998)

Геохимический тип выветривания	Коренные породы	Геохимический тип вод	R*			
			Si/Al	Ca/Na	Si/Ca	Fe/Si
Латеритный	Дуниты Нефелиновые сиениты	Кислый Fe-Al	1,18	0,97	0,34	0,71
			2,27	0,89	0,42	0,23
Моносиаллитный	Граниты	Al-Si	9,61	2,46	0,10	0,29
			8,23	2,52	0,07	0,37
Бисиаллитный	Базальты Граниты	Si-Ca-Na Si-Na-Ca	29,4	1,03	0,04	0,11
			38,7	1,22	0,05	0,08
Карбонатный	Песчано- угленосные Глинистые сланцы	Щелочной HCO ₃ -Ca	33,8	0,81	0,06	0,21
			31,6	0,73	0,07	0,36
Сульфатно- хлоридный	Граниты Песчано- глинистые	Хлоридно- сульфатный	27,5	0,39	0,11	0,27
			25,9	0,25	0,13	0,18

Примечание: R – петрохимические модули

Рассматриваемое отношение растет по мере эволюции системы *вода – порода*, что говорит о большем концентрировании алюминия вторичными минеральными фазами по сравнению с кремнием, хотя на последних из рассматриваемых двух этапах выветривания это соотношение начинает снижаться, что естественно, так как кремний в этих условиях также практически полностью связывается в форме глинистых минералов. Значения коэффициента Si/Ca, наоборот, всегда меньше 1, что свидетельствует о значительно лучшем выносе кальция по сравнению с кремнием, так как последний на всех стадиях выветривания, кроме первой, связывается вторичными минеральными фазами. Это и находит отражение в неуклонном падении значений рассматриваемого коэффициента по мере перехода системы к последующим типам выветривания. На карбонатном этапе выветривания значения Si/Ca начинают возрастать снова, поскольку в этом случае кальций также связывается вторичными минеральными фазами.

Таким образом, даже в пределах зоны гипергенеза, где имеют место первые этапы взаимодействия воды с горными породами, никакого соответствия состава воды и горных пород нет. Наибольшее

подобие характерно для самых первых стадий взаимодействия (латеритный тип выветривания), но даже в этом случае до полного соответствия далеко. По мере перехода к более поздним стадиям выветривания различие рассматриваемого соотношения увеличивается.

Несоответствие состава подземных вод и горных пород наглядно выступает не только в условиях зоны гипергенеза, но и во всех других типах более глубоких вод разного генезиса. При этом чем более длительным и глубоким является взаимодействие воды с горными породами, тем значительнее различие между ее составом и исходной породой.

Выявление характера и глубоких причинных связей во взаимодействии воды с породой позволили сформулировать древний постулат в новой редакции, а именно: вода такова, какова степень ее взаимодействия с горными породами, определяемая геологической историей эволюции этой системы.

Таким образом, в соответствии с развиваемыми нами представлениями, состав вод контролируется не типом горных пород, как это принято считать, а степенью взаимодействия с ними, которая, в свою очередь, определяется геологической историей не только самой воды, но и эволюции всей системы *вода – порода*. Новая формулировка только ограничивает рамки применения старого постулата начальными этапами взаимодействия воды с породами, когда действительно состав раствора подобен горной породе, что так прозорливо разглядели античные мыслители.

3.6. Геологическая эволюция и самоорганизация системы *вода – порода*

Сформулированы принципиально новые подходы к решению этой сложной задачи. Возникла новая наука – синергетика, позволяющая по-новому взглянуть на основные проблемы развития, особенно в неживой природе. Неоценимый вклад в это направление науки внесли И. Пригожий, Г. Хакен, Р. Дефей, У. Р. Эшби, И. Стенгерс и многие др.

В последние годы идеи синергетики активно проникают и в геологию (Летников, 1992; Конторович, 1991, и др.). Показано, что подавляющее число геологических систем относятся к разряду открытых, нелинейных, динамически активных, постоянно обмени-

вающихся веществом и энергией с окружающим пространством. При этом процесс самоорганизации возможен только при обмене геологической системы веществом и (или) энергией с окружающей средой. К примерам самоорганизации в диссипативных геологических системах, по Ф. А. Летникову, относятся процессы роста минералов, образования кластеров, формирования флюидных, расплавных и флюидно-солевых систем, метасоматические, метаморфические, рудообразующие и т. д.

А. Э. Конторович (1991) считает важным для геологии то, что самоорганизующиеся системы могут быть двух типов: 1) существующие только в динамике, т. е. при непрерывном поступлении вещества и (или) энергии и 2) возникающие в динамике, но существующие длительное время при нарушении тех или иных параметров динамики. К последним он относит процессы нефтеобразования, которые представляют собой пример явления самоорганизующегося вещества в единой целостной системе – нефтегазоносном бассейне.

И все же наиболее трудной задачей при анализе реальных геологических объектов, как это подчеркивают и цитируемые авторы, является установление критериев самоорганизации природной системы, выделение конкретной ее разновидности среди множества других, выявление ее иерархического положения. Особенно важной в этой связи представляется проблема передачи информации, без которой самоорганизация любой системы невозможна. Наша задача – показать, что среди геологических систем одной из наиболее удовлетворяющих критериям самоорганизации является система *вода – порода*, составляющая часть более общей основополагающей для земной коры системы *вода – порода – газ – органическое вещество*.

Неравновесность как важнейший фактор самоорганизации системы вода – порода. В целом неравновесный характер системы *вода – порода* в верхней части земной коры хорошо известен. Он проявляется в разрушении водой горных пород и образовании новых минеральных фаз, органических соединений, геохимических типов воды и т. д. Д. С. Коржинский (1982) считал, что эта система остается неравновесной и на значительных глубинах в области действия гидротермальных, метасоматических, метаморфических и других глубинных явлений и процессов. И только на отдельных относительно небольших участках, когда скорость движения воды становится меньше скорости протекания химических реакций, в системе устанавливается локальное (мозаичное) равновесие.

Действительно, система *вода – порода* является равновесно неравновесной независимо от глубины ее залегания и скорости движения воды. Последняя всегда растворяет неравновесные с водой минералы, вместо которых формируются равновесные с водным раствором минеральные образования. Вторичный минеральный комплекс того или иного состава, равновесный с водой, формируется на протяжении всего времени взаимодействия системы *вода – порода*, а не только когда наступает локальное равновесие. Этот процесс носит непрерывный региональный, нелинейный характер, что является отличительным признаком синергетических систем. По мере развития такого процесса один минеральный комплекс постепенно сменяется другим, что нашло отражение в хорошо известном принципе стадийности вторичного минералообразования в гидротермальных, гипергенных и других процессах.

Прекращается ли взаимодействие воды с вторичным минеральным комплексом после его образования в равновесных условиях? Часть минералов насыщена к водному раствору, другая – не насыщена. Неравновесные с водой минералы растворяются и непрерывно снабжают водный раствор химическими элементами, которые, оказавшись в равновесных условиях, вынуждены формировать вторичные минеральные фазы. Следовательно, до тех пор, пока в системе *вода – порода* имеются неравновесные с водным раствором минералы, вторичный минеральный комплекс будет продолжать формироваться, несмотря на то, что он находится в равновесии с водным раствором. Но и это не все. Дело в том, что вторичный минеральный комплекс связывает неодинаковые доли каждого из химических элементов, находящихся в растворе. Поэтому часть из них продолжает расти, что, в конечном счете, приводит к появлению новой минеральной фазы, перестраивающей эволюцию системы, но которая все это время продолжает развиваться.

Так, например, при достижении в системе *анортит – кальций – вода* равновесия с гипсом формирование последнего потребует дополнительного количества кальция. Однако в особых условиях часть кальцита будет растворяться, но равновесие его с водным раствором будет в системе обязательно сохраняться.

Все сказанное показывает, что в силу многокомпонентности системы *вода – порода*, минерального и водно-химического разнообразия, а также ее динамичности равновесие водного раствора с вторичной фазой носит своеобразный характер: в условиях химического равновесия вторичный продукт, тем не менее, продолжает

формироваться или растворяться. При этом в растворе содержания одних компонентов стабилизированы на определенном уровне, а других – продолжают изменяться, что определяет изменение и характер геохимической среды.

По И. Пригожину и И. Стенгерсу (1986), в случае термодинамического равновесия системы ее элементы (молекулы) ведут себя независимо один от другого, так как каждый из них «игнорирует» все остальные и ведет себя пассивно. Такие элементы системы авторы предлагают называть гипнонами, т. е. пребывающими в гипнотически спящем состоянии. Переход в неравновесное состояние «пробуждает» гипноны, между которыми устанавливается когерентная связь, и они перестают быть независимыми. В этом случае система ведет себя так, как если бы она была вмещителем далекодействующих сил. Несмотря на то, что силы молекулярного взаимодействия являются короткодействующими (действуют на расстояние 10^{-8} см), система не помнит этого глубокого генетического родства и поэтому действует далеко не всегда в согласии с законами природы.

В заключение отметим, что изложенные проблемы эволюции окружающего мира выдвигают перед современной наукой ряд принципиально новых задач, перечислять которые в этой достаточно узкой по проблематике книге вряд ли имеет смысл. Однако на трех из них все же стоит кратко остановиться. Первое – это самоорганизация в системе *вода – порода*, всестороннее изучение которой позволит обеспечить решение многих геологических и биологических проблем, включая генетические связи живой и неживой материи со всеми вытекающими следствиями для изучения глобальной самоэволюции материи. Второе – это структура воды, и не только в чисто физическом ее понимании, но и геохимическом и биологическом, что позволит не просто осознать фундаментальную роль воды в развитии окружающего мира, но и поднять на принципиально новый уровень решение многих геохимических, сельскохозяйственных, медицинских, биологических и химико-технологических проблем. Мы убеждены, что новый научный прорыв в фундаментальном естествознании кроется в изучении структуры воды – самого необычного и наиболее важного вещества планеты. Третье – это проблема долголетия человечества, которая, по нашему мнению, с позиций только медицины не может быть решена. Здесь также требуется развитие глубокого естественно-исторического исследования истории развития человеческого вида.

Вопросы к главе 3

1. Подземный сток и баланс природных вод.
2. Подземный сток в различных географических регионах.
3. Закономерности формирования и распределения подземного стока.
4. Субмаринный подземный сток.
5. Источники поступления подземных вод в моря и океаны.
6. Оценки захоронения и отжатия седиментационных вод.
7. Ионный подземный сток.
8. Особенности формирования ионного подземного стока.
9. Гидродинамическая и гидрохимическая зональность подземных вод.
10. Количественные оценки субмаринного выноса солей в Мировой океан.
11. Влияние климата на ионный сток.
12. Формирование солевого состава инфильтрационных вод.
13. Подземный водообмен суши и моря.
14. Вынос растворенных органических веществ в моря и океаны.
15. Потери химических элементов в зоне смешения субмаринных и морских вод.
16. Влияние «парникового эффекта» на подземный сток.
17. Влияние техногенных факторов на изменение ресурсов подземных вод.
18. Формирование пресных вод.
19. Формирование подземных вод горных областей.
20. Формирование подземных вод платформенных областей.
21. Атмогенный этап формирования вод.
22. Биогенный этап формирования вод.
23. Роль почв в формировании состава подземных вод.
24. Формирование состава вод в зависимости от различных ландшафтов.
25. Зависимость состава вод от глинистых и карбонатных водовмещающих пород.
26. Процессы сульфатредукции в подземных водах.
27. Содообразование в подземных водах.
28. Испарительный этап формирования подземных вод.
29. Криогенная метаморфизация подземных вод.
30. Взаимодействие вод и горных пород.

4. ГИДРОГЕОТЕРМИЯ

Гидрогеотермия – раздел гидрогеологии, изучающий закономерности теплопереноса и теплообмена в водоносных толщах литосферы. Гидрогеотермия, как научное направление, возникла на стыке с геотермией, предметом изучения которой является тепловое поле Земли.

Тепловой режим подземных вод зависит от распределения и интенсивности источников тепловой энергии и условий теплопереноса. Выделяются внешние и внутренние источники. К внешним (космическим) источникам тепловой энергии относится солнечная радиация. Поток солнечной радиации зависит от географической широты местности и изменяется во времени. Большая часть энергии этого потока поглощается Землей, что приводит к периодическому изменению температуры на ее поверхности и в прилегающих слоях. Глубина проникновения солнечной радиации увеличивается с возрастанием амплитуды и периода колебания температуры на земной поверхности.

К внутренним (планетарным) источникам тепловой энергии относится энергия, выделяющаяся в результате распада радиоактивных элементов (урана, тория и др.), – радиогенная. По мнению П. Н. Кропоткина и Е. А. Любимовой, основные источники глубинного тепла связаны с гравитационной энергией (упругой энергией сжатой планеты, энергией гравитационной дифференциации), а также с ротационной энергией (замедлением скорости вращения Земли, изменением колебаний скорости вращения Земли и т. п.). По расчетам названных исследователей, количество тепловой энергии, выделяющейся при этих процессах, сопоставимо с количеством радиогенной теплоты. Кроме того, по В. Д. Косареву, тепловая энергия выделяется при геохимических реакциях, а также в результате физико-химических процессов, протекающих в ядре и мантии Земли.

Передача теплоты в пределах земной коры представляет собой сложный процесс распространения тепловой энергии в твердом породообразующем скелете и заполняющих поры породы жидкостях и газах. В литосфере теплоперенос осуществляется главным образом

за счет *теплопроводности* и *конвекции*. Следовательно, общий тепловой поток q (Вт/м²) представляет собой сумму кондуктивной $q_{кв}$ и конвективной $q_{кд}$ составляющих теплопереноса, т. е.:

$$q = q_{кв} + q_{кд}.$$

Кондуктивная теплопроводность $q_{кд}$ горных пород имеет атомно-молекулярный характер, возникает в неравновесных системах при наличии градиента температур и описывается уравнением Фурье:

$$q_{кд} = -\lambda \text{grad}T,$$

где λ – коэффициент теплопроводности среды, в которой распространяется тепло; $\text{grad}T = \Delta T / \Delta H$ – приращение температуры ΔT в интервале глубин ΔH .

Численно величина λ соответствует количеству теплоты, проходящему в единицу времени через единицу площади при снижении температуры на один градус на единице длины, и измеряется в Вт/(м · °С). Коэффициент теплопроводности пород зависит от состава пород, их петрофизических свойств, термодинамических условий и определяется по данным лабораторных исследований. Среди осадочных пород наибольшей теплопроводностью обладают каменная соль, ангидрит, наименьшей – глины. Песчаники, алевролиты, известняки и доломиты характеризуются средней теплопроводностью. Теплопроводность зависит также от количества, состава и структуры цемента в породах. Минимальной теплопроводностью обладает глинистый цемент, максимальной – кварцевый. Существенное влияние на ее величину оказывает и влагонасыщенность: у сухих пород она ниже, чем у водонасыщенных. Понижается теплопроводность и в нефтенасыщенных породах.

Под конвекцией понимается передача теплоты в горных породах движущимся потоком подземных вод. Водные растворы являются важнейшим фактором перераспределения теплоты в недрах. Конвективная составляющая плотности теплового потока: $q_{кв} = Cv t$, где C – удельная теплоемкость; v – скорость фильтрации; t – температура подземных вод.

Удельной теплоемкостью называется отношение теплоемкости к массе тела, измеряется она в Дж/(кг · °С).

Основными геотермическими параметрами при изучении теплового режима литосферных вод являются геотермический градиент и геотермическая ступень.

Геотермический градиент – это прирост температуры на единицу глубины:

$$G = (t_2 - t_1)/(h_2 - h_1),$$

где t_1, t_2 – температуры пород, определенные на глубинах соответственно h_1 и h_2 .

Обычно геотермический градиент относят к интервалу глубин 100 м, в этом случае он выражается в °С/100 м.

Геотермическая ступень – расстояние по вертикали, на протяжении которой температура изменяется на 1 °С:

$$G = (h_2 - h_1)/(t_2 - t_1).$$

Геотермический градиент, отнесенный к интервалу 100 м, и геотермическая ступень связаны соотношением:

$$G_{100} = 100/G.$$

В вертикальном разрезе земной коры имеет место геотермическая зональность. Большинство исследователей выделяют две зоны: гелиотермозону, включающую верхнюю оболочку земной коры, в пределах которой гидрогеотермический режим формируется под воздействием солнечной радиации, и геотермозону. Последняя включает нижние слои земной коры и верхнюю мантию. Гидрогеотермический режим в пределах геотермозоны зависит от эндогенных источников тепла. За нижнюю границу гелиотермозоны обычно принимают *нейтральный слой*. При этом под нейтральным слоем понимается слой годовых теплообменов, температура которого на его нижней границе относительно постоянная для каждой данной точки земной поверхности. Глубина залегания нейтрального слоя колеблется в широких пределах – от десятка до нескольких десятков метров. Для большей части территории нашей страны мощность слоя годовых теплообменов близка к 25 м. В геокриологии вместо термина «нейтральный слой» используется понятие «слой нулевых годовых амплитуд», глубина залегания которого в областях развития криолитозоны зависит от мощности сезонноталого или сезонномерзлого слоя.

Температура подземных вод нефтегазоносных бассейнов изменяется в широких пределах: от отрицательных значений в области развития криолитозоны до нескольких сот градусов в наиболее погруженных частях осадочных бассейнов и прогибов.

Величины геотермических градиентов зависят, прежде всего, от термических свойств горных пород (теплопроводности), а также

от их состава, водонасыщенности и т. п. Знание величины геотермического градиента в районе исследования позволяет прогнозировать температуру на глубинах, где еще не было проведено замеров. Температура на заданной глубине t_H в однородных по теплофизическим свойствам породах определяется по формуле $t_H = t_1 + \Gamma_{cp} (H - H_0)$, где t_1 – фактическая температура на глубине замера H_0 ; H – заданная глубина экстраполяции; Γ_{cp} – среднее значение геотермического градиента.

Если в интервале экстраполяции залегают различные по теплофизическим свойствам породы, состоящие из n слоев, то температуру на заданной глубине можно рассчитать по формуле

$$t_H = t_1 + \sum_{i=1}^{i=n} gradT_i (H_i - H_{i-1}),$$

где $gradT$ – значение геотермического градиента для каждого из n слоев; $(H_i - H_{i-1})$ – мощность n -го слоя.

В перераспределении теплоты в нефтегазоводоносных комплексах пластовые воды играют существенную роль. При движении вод от областей питания через прогибы в направлении платформ, что наблюдается, например, в пределах Скифской и Туранской плит, в водоносных комплексах происходит перераспределение тепловой энергии. Наличие тектонических нарушений (преимущественно проводящих) способствует проникновению в вышезалегающие водоносные толщи вод с повышенной температурой и образованию гидрогеотермических аномалий. Такие гидрогеотермические аномалии установлены на Зеагли-Дарвазинском поднятии, в пределах Сунженского и Терского антиклинориев, а также в Нижнем Поволжье и в других нефтегазоносных бассейнах (Карцев, Вагин, Шугрин, 1992).

Количество теплоты, привносимое водным потоком, ориентировочно оценивается исходя из уравнения теплового баланса (В. Н. Корценштейн, А. А. Карцев):

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3,$$

где Q – избыток тепловой энергии, привносимый подземным потоком; Q_1 , Q_2 – количество теплоты, соответственно приобретенное в зоне максимального прогрева и заключенное в потоке после прохождения им изучаемого участка; Q_3 – потеря тепловой энер-

гии потоком за счет радиации при движении от зоны максимального прогрева до изучаемого участка:

$$Q_3 = [\lambda(t_2 - t_1)/l] S \tau,$$

$(t_2 - t_1)$ – перепад температур от нагретого слоя до поверхности; λ – коэффициент теплопроводности перекрывающей толщи; l – мощность перекрывающей толщи; S – площадь, для которой рассчитывается потеря теплоты; τ – время.

Исходным материалом для гидрогеотермических исследований служат замеры температуры в скважинах, проводимые электрическими и ртутными термометрами. Методика и техника термометрии скважин рассматривается в специальных руководствах. На основе обработки полученных данных строятся гидрогеотермические разрезы, отражающие закономерности распределения температур на нефтяных и газовых месторождениях. Составляются карты геоизотерм, карты-срезы, на которых показаны изменения температур на определенных гипсометрических отметках (например, на глубинах –500 м, –1000 м и т. д.), карты геотермических параметров, гидрогеотермические профильные разрезы и т. п. Методы обработки и интерпретации гидрогеологических, в том числе гидрогеотермических, данных рассмотрены в работах В. Н. Корценштейна (1976), М. И. Субботы, В. Ф. Клейменова, Е. В. Стадника (1990) и др.

Термальные воды. К термальным водам обычно относят воды с температурой выше 20 °С, которая составляет максимальную среднегодовую температуру воздуха на земном шаре. Существуют несколько классификаций подземных вод по температуре (Овчинников, 1947; Макаренко, 1960; Зайцев, 1961 и др.). В таблице 4.1 приведена классификация А. В. Щербакова с критериями температурных границ.

Получаемые гидрогеотермические данные широко используются при решении вопросов нефтегазовой геологии. Так, сведения о геотермическом режиме недр позволяют судить о процессах нефтегазообразования и нефтегазонакопления в осадочной толще земной коры, поскольку температурные условия оказывают решающее влияние на степень преобразования ОВ, на фазовое состояние УВ и их миграционные свойства.

Таблица 4.1

Классификация подземных вод по температуре (по Щербакову А. В., 1979)

Балл	Температурные типы вод	Степень нагретости	Шкала температур, °С	Физические и биохимические критерии температурных границ
1	Переохлажденные	Исключительно холодные	ниже 0	Переход в твердое состояние
2	Холодные	Весьма холодные	0–4	3,98 °С – температура максимальной плотности воды
3	То же	Умеренно холодные	4–20	Единица вязкости (сантипуаз) определена при температуре 20 °С
4	Термальные	Теплые	20–37	Температура человеческого тела – около 37 °С
5	То же	Горячие	37–50	Оптимальная температура для роста бактерий
6	То же	Весьма горячие	50–100	Переход в парообразное состояние
7	Перегретые	Умеренно перегреты	100–200	Термометаморфизм (гидролиз карбонатов с выделением CO ₂ , генерация abiогенного H ₂ S и др.)
8	То же	Весьма перегреты	200–375	Процессы углефикации органического вещества и формирования углеводородов

Температура существенно влияет на свойства флюидов – воды, нефти, газа. Учет этих свойств, характерных для пластовых и поверхностных условий, необходим при подсчете запасов нефти и газа и при разработке нефтяных и газовых месторождений. В последнее время геотермические исследования проводятся при геологическом картировании и выявлении нефтегазоносных структур не только на континенте, но и в пределах шельфовых зон. В комплексе с электроразведочными, радиометрическими и геохимическими исследованиями геотермический метод позволяет существенно повысить эффективность геологоразведочных работ на нефть и газ.

Количественные оценки теплового потока в недрах Земли. Детальные исследования изменчивости геотермического градиента на территории бывшего СССР (Тепловой режим ..., 1970) показали, что он варьирует от 0,6 до 6,6 °С/100 м при среднеарифметическом – 2,65 °С/100 м.

Щиты и фундаменты докембрийских платформ имеют значения геотермического градиента в пределах 0,6–1,8 °C/100 м. Осадочный чехол докембрийских платформ имеет более высокие значения геотермического градиента, изменяющегося на Русской платформе от 1,5 до 2,5 °C/100 м. Еще более высокие значения геотермического градиента характерны для осадочного чехла эпикайнозойских плит – в среднем 3,5–4,0 °C/100 м. В области развития кайнозойской складчатости наиболее часто встречающиеся значения геотермического градиента лежат в интервале 1,5–3,3 °C/100 м. Наиболее напряженный тепловой режим отмечается в районах кайнозойского вулканизма. Так, исследования в восточной вулканической зоне Камчатки показали, что значения геотермического градиента находятся здесь в пределах 2,5–5,0 °C/100 м. В непосредственной же близости к действующим вулканам геотермические градиенты намного превышают подобные значения, представляя собой его локальные аномалии. Многие из подобных аномалий обуславливаются привнесением тепла подземными водами в областях разгрузки гидротерм, очаги которых чаще всего наблюдаются в областях развития новейших движений земной коры, тяготея к зонам разломов.

Локальные термоаномалии, связанные с поступлением тепла с подземными водами, приводят к нарушению фоновой конфигурации изотерм. Подобная картина, например, может наблюдаться в местах поступления в осадочный чехол высокотемпературных вод, циркулировавших в трещиноватых зонах фундамента (Тепловой режим ..., 1970).

Работами Б. Г. Поляка и Я. Б. Смирнова (1968) установлено различие теплового потока в неоднородных тектонических структурах, с постоянством внутри каждой из них. Ими показано, что средние значения теплового потока в областях докембрийской складчатости составляют – 38 мВт/м², в областях каледонской – 46 мВт/м², в областях герцинской – 54 мВт/м², мезозойской – 62 мВт/м², кайнозойской – 75 мВт/м².

Причем для последних в краевых прогибах она меньше среднего – 41 мВт/м², а в пределах горноскладчатых сооружений – больше – 77 мВт/м². Наиболее высокие средние значения теплового потока на континенте получены для районов кайнозойского вулканизма – 92 мВт/м². Причем вблизи вулканических аппаратов тепловой поток возрастает до 600 и более мВт/м².

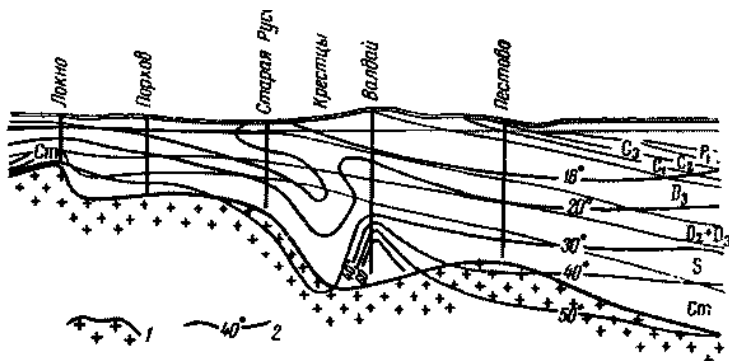


Рис. 4.1. Геолого-геотермический разрез через северо-западную часть Русской платформы (Тепловой режим ..., 1970):
1 – поверхность кристаллического фундамента; 2 – изотермы

Таким образом, существует тесная зависимость величины кондуктивного теплового потока от возраста тектонической активности, которая существует как на континенте, так и в пределах развития океанической коры. В пределах последней максимальные значения теплового потока приурочены к осевым частям срединно-океанических хребтов, где происходит вынос мантийного вещества и образование новой коры, остывание которой по мере удаления от зоны спрединга приводит к постепенному снижению величин кондуктивного теплового потока. Близкие к максимальным значения теплового потока ($220\text{--}470\text{ мВт/м}^2$) были определены в Срединно-Кайманской рифтовой зоне, являющейся современным центром спрединга, в 4-м рейсе научно-исследовательского судна «Академик Николай Страхов». Еще более высокие значения теплового потока были установлены в 8-м рейсе этого же судна во впадине Пескадеро в Калифорнийском рифте, где его максимальное значение в центре впадины составило 1346 мВт/м^2 . Минимальные значения теплового потока связаны с зонами субдукции, где происходит нисходящее движение океанической коры и ее подвижка под континентальную.

Среднекластерное значение кондуктивного теплового потока по всему земному шару составляет 59 мВт/м^2 и 1,41 ЕТП ($1\text{ ЕТП} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ кал/см}^2\text{с}$) (Поляк, 1988).

Конвективное перераспределение тепла в земной коре связано в основном с подземными водами. Наиболее интенсивно этот процесс

осуществляется в верхних частях земной коры, где подземные воды активно мигрируют под действием гравитационного поля Земли.

Самое заметное влияние циркуляции подземных вод на температурный режим верхних частей земной коры проявляется на участках нисходящего их движения в областях питания и восходящего – в местах разгрузки. При нисходящем движении подземных вод происходит снижение температур по разрезу, а при восходящем – повышение.

Достаточно сложной задачей является определение выноса тепла подземными водами – конвективной составляющей теплового потока из недр Земли. Существуют отличающиеся друг от друга количественные оценки выноса тепла подземными водами. Так, согласно одним исследователям (Тепловой режим ..., 1970), региональный вынос тепла подземными водами не может превышать 0,16 ЕТП. В то же время, Н. М. Фролов (1966) получил среднюю удельную величину выноса тепла подземными водами в 0,45 ЕТП, т. е. в три раза выше, чем в первой оценке. Такая разница объясняется условиями выбора мощности зоны активного подземного стока, ответственного за конвективный вынос тепла из недр. Авторы (Тепловой режим ..., 1970) минимальных значений регионального конвективного теплопереноса считают, что вся масса подземного стока в верхних частях земной коры относится к так называемой зоне грунтового стока, сосредоточенного выше «нейтрального слоя», вследствие чего тепловой перенос этими водами контролируется только инсоляцией.

Более тщательный анализ особенностей подземного стока показывает, что мощность зоны активного водообмена в пределах платформ достигает 100 м, а в горно-складчатых областях – 200 м (Зверев, 2006). В связи с этим была сделана попытка оценить вынос тепла подземными водами из верхней части земной коры для отдельных зон водообмена, массопотоки подземных вод в которых могут играть определенную роль в переносе тепла.

В связи с тем, что мощность зоны активного водообмена существенно превышает среднюю мощность гелиотермозоны и, учитывая, что с глубиной массопоток подземных вод зоны активного водообмена уменьшается, было принято, что 50 % массопотока подземных вод зоны активного водообмена реализуется выше границы нейтрального слоя, а вторые 50 % – ниже. То есть ответст-

венной за вынос глубинного тепла может быть половина масса воды подземного стока из зоны активного водообмена, избыточная температура которой в платформенных областях составляет $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в горно-складчатых областях – $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Оценен также вынос тепла подземными водами из зоны замедленного водообмена, мощность которой в сумме с мощностью зоны активного водообмена принята равной средним высотам континентов в пределах платформенных и горно-складчатых областей.

Исходные параметры расчетов и их результаты приведены в табл. 4.2, из которой следует, что средний удельный вынос тепла подземными водами в пределах континентов без учета областей гидротермальной активности составляет 0,503 ЕТП, т. е. близки данным, полученным Н. М. Фроловым (1966). На основании этих данных была также оценена конвективная составляющая тепловых потоков на континенте без учета разгрузки гидротерм, которая оказалась равной $3,13 \cdot 10^{12}$ Вт.

Конвективный вынос тепла подземными водами определяется также и разгрузкой гидротерм. Как показали многие исследователи, в настоящее время с большой уверенностью можно говорить, что практически всю массу их составляют инфильтрационные воды: метеорные на суше и океанические, которые вовлекаются в подземный конвекционный круговорот, приводящий к перераспределению потока тепла из недр Земли.

Детальная количественная оценка гидротермальной деятельности в пределах развития континентальной коры выполнена Б. Г. Поляком (1988), которая по его оценке составляет $0,55 \cdot 10^{12}$ Вт, причем на островные дуги приходится $0,11 \cdot 10^{12}$ Вт, а на краевые и окраинные моря – $0,44 \cdot 10^{12}$ Вт.

Более сложна оценка конвективного выноса тепла гидротермами в пределах океанической коры, где она в значительной мере сосредоточена в гигантской системе рифтов и срединно-океанических хребтов, протянувшихся почти на 60 тыс. км.

В основу количественной оценки конвективного выноса тепла океаническими гидротермами Б. Г. Поляком (1988) были положены его исследования в Исландии, в Срединной зоне которой, лежащей на оси Срединно-Атлантического хребта, удельная тепловая мощность разгрузки гидротерм составляет ~ 125 мВт/м². Геоэнергетический эффект разгрузки гидротерм в осевых зонах сре-

динно-океанических хребтов принят Б. Г. Поляком (1988) равным геознергетическому эффекту вулканизма, как это следует, по его мнению, исходя из его результатов исследования в Исландии. Однако, как пишет этот автор, его оценки в 3–10 раз меньше, чем у других исследователей.

В. Б. Курносков, ссылаясь на Дженкинса и Уолдропа, использовавших данные по гелиевым потокам, считает, что в пределах срединно-океанических хребтов в гидротермальный процесс вовлекается $5,7 \cdot 10^6$ л/с морской воды, вынос тепла с которой составляет $5 \cdot 10^{19}$ кал/г. Наибольшую сложность в этой оценке составляет температура гидротерм, которая в максимальных случаях достигает 380 °С. Для приведенных выше значений выноса тепла она должна составлять порядка 280 °С, что несколько выше средней температуры воды рифтовых циркуляционных систем. В работе (Зверев, 2006) последняя принята в 190 °С и, исходя из этого, энергетический эффект выноса тепла океаническими гидротермами составит $4,41 \cdot 10^{12}$ Вт, что существенно выше данных Б. Г. Поляка.

Таблица 4.2

Вынос тепла подземными водами с территории континентов

Зона водообмена	Геологическая структура	Площадь, 10^6 км ²	Мощность, зоны, м	Подземный сток, 10^{18} г/год	Избыточная температура, °С	Удельный вынос тепла подземными водами, кал/см ² с (ЕТП)
Активный	Платформа	90	100	4,371	1	$0,77 \cdot 10^{-7}$ (0,077)
	Горноскладчатые сооружения	59	200	6,139	2,5	$4,13 \cdot 10^{-7}$ (0,413)
Замедленный (выше современного уровня океана)	Платформа	90	200	0,620	3	$0,066 \cdot 10^{-7}$ (0,007)
	Горноскладчатые сооружения	59	155	0,046	23	$0,057 \cdot 10^{-7}$ (0,006)
Континенты		149		11,176		$5,023 \cdot 10^{-7}$ (0,503)

Полученные данные по конвективному выносу тепла подземными водами на континенте и в океане для срединно-океанических хребтов послужили дополнением к составленной Б. Г. Поляком (1988) структуре тепловых потерь Земли (табл. 4.3), существенно изменив соотношение между кондуктивными и конвективными теплопотерями. В соответствии с этим теплопотери, связанные с разгрузкой подземных вод на континенте, в переходной зоне и в

океане составляют $8,13 \cdot 10^{12}$ Вт (20,6 % от общих теплопотерь), т. е. значительно выше, чем получено Б. Г. Поляком.

Таблица 4.3

Структура тепловых потерь Земли (по Поляку Б. Г., 1988)

Кора	Кондуктивный теплоперенос	Конвективный теплоперенос		Общие теплопотери
		Вулканизм	Разгрузка подземных вод, 10^{12} Вт	
Континентальная кора				
Зрелая	11,96	0,017	3,13*	15,107
Формирующаяся	2,46	0,31	0,55	3,32
Островных дуг	0,50	0,062	0,11	
Краевых и внутренних морей	1,96	0,25	0,44	
Океаническая кора				
Талассократонов	10,26	–	–	10,26
Срединных хребтов	6,05	0,5	4,51*	11,06
Земля в целом	30,73	0,83	8,19	39,75
%	77,31	2,09	20,60	100

Примечание: * – данные В. П. Зверева (2006).

Таким образом, роль подземных вод в распределении тепла в недрах Земли имеет огромное значение, а изучение влияния теплового поля Земли на различные геохимические и гидродинамические процессы является в настоящее время актуальной задачей.

Вопросы к главе 4

1. Источники тепловой энергии Земли.
2. Кондуктивная и конвективная теплопроводность.
3. Породы, обладающие наибольшей теплопроводностью.
4. Геотермический градиент и геотермическая ступень.
5. Геотермическая зональность.
6. Определение температуры на заданной глубине (с использованием геотермических параметров).
7. Определение количества теплоты, привносимой водным потоком.
8. Термальные воды.
9. Значение термальных вод для нефтегазовой гидрогеологии.
10. Геотермический градиент в различных структурах земной коры.
11. Тепловой поток и возраст структур земной коры.
12. Количественные оценки конвективного теплового потока.

5. ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Газогидраты представляют собой кристаллические вещества, по внешнему виду напоминающие снег или лед, но содержащие в своей структуре значительные количества газа (Макогон, 1985). Благодаря своей особой структуре единичный объем гидрата может содержать до 160–180 объемов газа. По предварительным оценкам специалистов ВНИИгаза, в России ресурсы природного газа в газогидратах достигают 1400 трлн м³, что заметно превышает запасы топлива на Земле во всех остальных видах, вместе взятых (Истомин, 2000).

Газ в твердом состоянии был открыт советскими учеными еще в 1963 г., но тогда необходимости в детальном изучении не возникло. Тем не менее, было установлено, что для образования такой структуры необходимы низкие температуры и высокие давления. Впервые их обнаружили еще в 30-е гг. в газопроводах, которые закупоривались чем-то, похожим на снег, независимо от температур. Но этот «снег» таял, как только давление в газопроводе снижалось (Кузнецов и др., 2003). В условиях низких температур газогидраты способны существовать и при атмосферном давлении. Поэтому не удивительно, что геологи обнаружили и природные месторождения газогидратов на суше, в районах вечной мерзлоты, и в прибрежной зоне в донных осадках морей и океанов, где температуры не опускаются ниже 4 °С, но царит высокое давление (по крайней мере, выше 30 атмосфер).

В последние годы во всем мире резко вырос интерес к физическим свойствам и условиям образования газогидратов. Объясняется это, прежде всего, поиском альтернативных источников энергетического сырья. После открытия газогидратов как природного, так и техногенного происхождения, исследователи поставили своей целью изучение их структуры. Последовавшие открытия свойств газогидратов, таких как высокая энергоемкость, высокая концентрация газа, позволили прогнозировать существенную роль газогидратов на мировом энергетическом рынке. На рис. 5.1 показаны находки газогидратов в морских отложениях и на суше. Есть

основания предполагать широкое распространение газовых гидратов во Вселенной. Имеющиеся данные свидетельствуют об условиях образования и существования гидратов на всех планетах Солнечной системы, кроме Меркурия и Венеры, на некоторых спутниках и астероидах.

5.1. Историческая часть

Приоритет в открытии природных газовых гидратов углеводородных газов принадлежит отечественным ученым. Прежде всего, следует отметить исследования Мохнаткина М. П. (1947); Черского Н. В. (1961), а также результаты лабораторного моделирования образования газовых гидратов в пористых средах, полученные Ю. Ф. Макогоном в 1966 г., подтвердившие возможность существования газовых гидратов в недрах Земли. Впервые предположение о возможности существования газовых гидратов в природных условиях и образования газогидратных залежей высказал выдающийся российский ученый. И. Н. Стрижов (1946), а с середины 1960-х гг., задолго до того, как к этим вопросам проявился научный интерес за рубежом, академики А. А. Трофимук и Н. В. Черский стали активно исследовать геологические аспекты природных газовых гидратов. Эта серия работ в СССР признана как научное открытие.

Отечественным исследователям принадлежит также приоритет обнаружения газовых гидратов в кернах морских отложений. Первый природный образец газогидрата был поднят летом 1972 г. на борт исследовательского судна специалистами ВНИИГАЗа А. Г. Ефремовым и Б. П. Жижченко (экспедиция в Черном море). Итогом этих работ стало создание принципов распознавания гидратосодержащих пород по данным комплексного скважинного каротажа.

В 1980–90-е гг. активную работу по исследованию морских гидратов провели российские геологи Г. Д. Гинсбург и В. А. Соловьев, обобщившие данные по субмаринным гидратам и предложившие детальные геологические модели образования и накопления природных газогидратов. Н. В. Черским и В. П. Царевым составлены карты зон возможного гидратообразования на территории СССР. Ценные данные о возможном существовании газогидратных скоплений на суше получены С. Е. Агалаковым (1997).

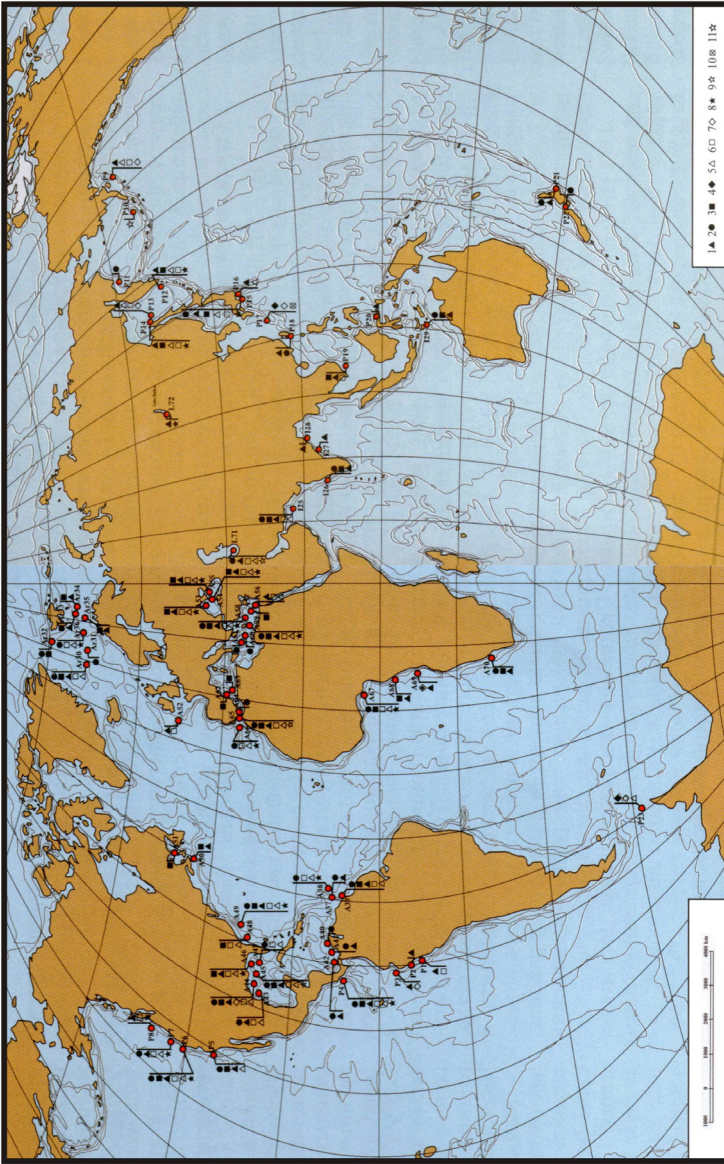


Рис. 5.1. Газоидраты на планете (Соловьев В. А., 2004)

Красные точки – районы обнаружения газоидратов; 1 – очаги разгрузки воды, газа или нефти; 2 – грязевые вулканы и/или диатризы; 3 – помарии; 4 – низкотемпературные гидротермальные источники; 5 – хемосинтетические сообщества; 6 – аутигенные карбонаты; 7 – аутигенные сульфиды, бариты, кремнезем; 8 – газоидраты структуры I; 9 – газоидраты структуры II; 10 – газоидраты CO₂; 11 – геофизические аномалии

На возможность существования гидратов воздуха в ледяных щитах впервые обратил внимание Миллер (1969). Отметим также многолетние исследования гидратов воздуха в природных льдах, проводимые проф. Хонда (Институт физики низких температур, Саппоро, Япония) и его учеников и коллег (Учида, Такея, В. Я. Липенкова, А. Н. Саламатина и др.). К настоящему времени обоснована термодинамическими расчетами гипотеза о существовании гидратов воздуха в подледниковом озере Восток, в Антарктиде, и даны оценки газонасыщенности вод этого озера азотом и кислородом.

Напомним об основных достижениях российских исследователей газовых гидратов:

- обнаружение новых гидратосодержащих районов в Охотском море;
- обнаружение и детальное исследование газогидратов в отложениях в оз. Байкал;
- исследование гидратосодержащих отложений в Средиземном море с целью определения верхней границы залегания морских гидратов;
- экспериментальное моделирование условий образования и текстуры кристаллов газовых гидратов в пористых средах;
- газопроявления в многолетнемерзлых породах на месторождениях Западной Сибири как признак существования реликтовых газовых гидратов;
- прогноз возможности существования газогидратных залежей в верхней части разреза газовых и газоконденсатных месторождениях п-ва Таймыр;
- теоретические исследования современных способов разработки природных газогидратных залежей.

Физико-химические исследования свойств газогидратов. По всей вероятности, первым исследователем, наблюдавшим образование газовых гидратов, был Пристли (1778). Им был получен необычный лед – гидрат сернистого газа, существующий при положительных температурах, который, в отличие от обычного гексагонального льда, тонул в водных растворах SO_2 . Были и другие эксперименты, например, Пельтье и Карстен получили гидрат хлора (1786). Начало изучения газовых гидратов принято датировать 1811 годом, когда английский химик Дэви сообщил о получении гидрата хлора. В 1823 г. Фарадей приближенно определил со-

став гидрата хлора и приписал ему стехиометрическую формулу $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Гидрат брома открыл в 1829 г. Левиг, а в 1840 г. Велдер получил гидрат сероводорода, причем с высокой точностью установил его состав ($\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Позднее были синтезированы гидрат диоксида углерода (Вроблевски, 1882) и гидраты метана, этана, пропана, этилена, аргона и ряда других газов (Вилляр, 1888). В эти же годы начинается описание фазовых диаграмм гидратообразующих систем Розебом, а также разрабатываются методы определения состава газовых гидратов Ле Шателье и др.

Клатратная природа газовых гидратов была установлена в результате рентгеноструктурных исследований Штакельберга и Мюллера, проведенных в период 1949–1958 гг., а также работ Полинга и Марша (1952). Значительный вклад внес Клауссен (1951), предсказавший существование гидратных структур. Современный этап структурных исследований связан с именем Джеффри (1959–1969), описавшим клатратные структуры ТС-I, ГС-I и ГС-II. Кристаллохимическим моделированием водных клатратных каркасов занимался Г. Г. Маленков, опубликовавший в 1962 г. фундаментальный обзор по этому вопросу. Однако задолго до структурных исследований наиболее близко к пониманию клатратной природы газовых гидратов подошел академик Б. А. Никитин, сформулировавший правило аналогий, позволившее ему получить гидрат радона, соосаждая его с гидратами сероводорода и диоксида серы (1936). Никитин обоснованно полагал, что газовые гидраты представляют собой твердые растворы.

В 1930–50-е гг. наибольший вклад в термодинамику газовых гидратов внесли американские исследователи Дитон и Фрост, Кац, Кобаяши. Дитон и Фрост опубликовали первую монографию, посвященную проблеме предупреждения гидратообразования в газопроводах (Frost, 1946), в которой были представлены экспериментальные данные по фазовым равновесиям газовых гидратов углеводородных газов (как для чистых компонентов, так и для смесей).

В 1960-е гг. экспериментальные исследования по фазовым равновесиям газовых гидратов проводили сотрудники ВНИИГАЗа Б. В. Дегтярев и Э. Б. Бухгалтер. Первую отечественную методику расчета равновесных параметров гидратообразования предложил Г. В. Пономарев (1960), которая в дальнейшем методика была включена во многие пособия по добыче газа. В эти же годы Ю. Ф. Мако-

гон, в то время сотрудник МИНХиГП им. И. М. Губкина (ныне – научный сотрудник университета в Хьюстоне, США), занимался изучением морфологии и кинетики роста кристаллов газовых гидратов.

Среди российских исследователей, внесших существенный вклад в термодинамику газовых гидратов, следует в первую очередь назвать С. Ш. Быка и В. И. Фомину, а также Д. Ю. Ступина и Э. В. Маленко (Бык, 1980; Маленко, 1979). Позже исследования газовых гидратов проводились в Якутском филиале СО АН СССР (Н. В. Черский, А. Г. Гройсман и др.), и в ИНХ СО РАН (Ф. А. Кузнецов, Ю. А. Дядин, В. Р. Белослудов, В. И. Косяков, В. Л. Богатырев, Ф. В. Журко, П. П. Безверхий и др.).

Несомненным лидером в физико-химических исследованиях газовых гидратов в 70–80 гг. XX в. была канадская школа проф. Дэвидсона. В последние годы в этой области активно работают лаборатории физиков и химиков Китая (Гуо с сотр.), Японии (Хонда, Учиды, Эбинума, Нарита, Танака и др.) и Дании (Расмуссен с сотр.). В США наиболее известны работы группы Слоана, Холдера, в Канаде – группы Рипмистера и Бишну. Полный список исследователей, занимающихся изучением газогидратов в США, Японии, Канаде, России и европейском сообществе, подготовлен организацией CODATA.

В последнее время получены результаты фундаментального характера. Так, Кухсу с соавторами удалось при высоких давлениях «разместить» по две молекулы азота в каждой из больших полостей гидратов кубических структур I и II. Ю. А. Дядин с 1987 г. провел серию исследований фазовых диаграмм систем *гидратообразователь – вода* при высоких давлениях, в том числе и с компонентами природного газа (азот, метан, пропан, инертные газы и др.). Максимальная температура существования гидрата метана КС-I определена в 47,7 °С при 5 кбар, а гидрата азота КС-II – в 48,1 С при 12,1 кбар. Более стабильным оказывается двойной гидрат метана и пропана, для которого линия трехфазного равновесия в координатах *температура – давление* имеет очень пологий максимум при температуре 80 °С. В то же время, как установлено, двойной гидрат гексафторида серы и ксенона существует до 130 °С. Таким образом, выявлена рекордно высокая верхняя температурная граница существования газогидратов.

Простейшую термодинамическую модель газовых гидратов впервые разработали Ван-дер-Ваальс с соавт. и Баррер с сотрудниками (1956–1962) с использованием аппарата статистической термодинамики. В этой модели, базирующейся на теориях растворов и адсорбции, введено понятие метастабильной пустой клатратной решетки, «сорбция» в которую молекул газов гидратообразователем соответствует изотерме Ленгмюра.

Термодинамически корректное рассмотрение дано Пэрришем и Прауснитцем (1972). Полученные результаты в том или ином виде использовались практически во всех последующих работах, посвященных термодинамическому моделированию многокомпонентных газогидратных равновесий. Между тем предложенная Пэрришем и Прауснитцем параметризация модели газогидратной фазы не достаточно точна, хотя погрешность расчета составила 10–15 %. В работах Манка и Расмуссена, Гуо с соавт., Данеша, Тохиди, а также российских исследователей А. Г. Малышева, В. А. Истомина, выполненных в рамках модели идеального газового гидрата, удалось достичь высокой точности описания фазовых равновесий (погрешность расчета при фиксированном давлении редко превышает 1,0–1,5 °С). Подобные термодинамические модели активно применяются в компьютерных программах расчета фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных систем с гидратообразованием (Бык, Макогон, 1980; Sloan, 1997). Разработка более полных термодинамических моделей газогидратной фазы выполнена в работах В. Белослудова и Ю. А. Дядина (Белослудов, 1999; Истомин, 1992). В данных моделях учитывается взаимодействие по типу *гость – гость*, а также сделана попытка учесть эффект деформации клатрата при включении в нее молекул-гостей.

В работах В. Р. Белослудова, В. П. Шпакова, Ханды, Мае и других развивается динамическая теория решетки и молекулярная динамика клатратов, а также разрабатывается теория устойчивости клатратных гидратов и льдов. Эти теории позволяют объяснить ряд эффектов, в частности, причины так называемой аморфизации клатратных гидратов и льдов, реализующейся при высоких давлениях (фазовый переход типа *рыхлый кристалл – аморфная фаза*). Согласно имеющимся экспериментальным данным, льды и гидраты могут существовать при высоких давлениях в метастабильном состоянии без перехода в аморфное состояние: их «аморфизация»

происходит только при достижении давления, когда теряется устойчивость самой кристаллической газогидратной фазы.

Исследования свойств гидратов физическими и физико-химическими методами, прежде всего калориметрические измерения энтальпии и теплоемкости газовых гидратов, выполнены А. Г. Гройсманом, В. П. Царевым и Н. В. Черским в середине 1970-х гг. (Гройсман, 1985). Впоследствии ряд экспериментов был поставлен канадскими и японскими калориметристами (Истомин, 1992; Ямамура, 1989).

Фундаментальный вклад в диэлектрические и ЯМР – исследования клатратных гидратов внесли канадцы Дэвидсон, Рипмистер и Ратклиф в 1980-е гг. В частности, интерпретация спектров ЯМР позволяет определить такую важную характеристику, как отношение степеней занятости гостевыми молекулами больших и малых полостей в газовом гидрате (следует отметить, что интерпретация проводится в рамках модели идеального клатратного раствора Ван-дер-Ваальса-Баррера, и переход на более сложные модели в дальнейшем потребует некоторого пересмотра интерпретации исходных экспериментальных данных). В настоящее время указанные инструментальные методы исследований применяются в группе Рипмистера для изучения кинетики процессов образования и разложения гидратов.

Исследуя теплофизические свойства газовых гидратов, Столл и Брайан обнаружили, что коэффициент теплопроводности у гидратов метана и пропана при температуре, близкой к 273 К, $\chi = 0,4$ Вт/(м·К), примерно в пять раз ниже теплопроводности льда. В отличие от гексагонального льда коэффициент теплопроводности газового гидрата возрастает с повышением температуры. В условиях температур 100 К теплопроводность льда и гидрата различается в 20 раз! Структура гидрата, природа гостевых молекул и изменение его состава незначительно влияют на коэффициент теплопроводности.

Наиболее обоснованным объяснением причин аномально низкой теплопроводности представляется снижение теплопроводности вследствие рассеяния акустических фононов при взаимодействии с низкочастотными колебаниями гостевых молекул, т. е. специфическим «резонансным» взаимодействием *гость – хозяин*. Следовательно, необходимо продолжить экспериментальные исследования газовых гидратов, но на новом методическом уровне,

т. е. с использованием современных инструментальных физико-химических методов. В этом направлении уже проводится работа на геологическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, в Хоккайдском национальном исследовательском институте (Япония, Саппоро), а также в университете Хериот-Ватта в Эдинбурге.

В 1980-е гг. проводились многочисленные экспериментальные прецизионные исследования по определению параметров гидратообразования в многокомпонентных смесях (Холдер с соавт., Слоан с соавт., Бурмистров и др.) и изучения влияния ингибиторов гидратообразования на фазовые равновесия (Энг и Робинсон, Кобаяши с соавт., Гуо с соавт., Энглезос, Д. Ю. Ступин, В. А. Истомин и др.). Детально изучалась термодинамика гидратов гексагональной структуры III. Получены интересные экспериментальные данные по уточнению переходов от гидратов структуры I к гидратам структуры II на системах *метан – этан* и *метан – пропан* (Колорадская горная школа, США). В России в научно-технической фирме «Вымпел» (Саратов) при участии ВНИИГАЗ разработана методика исследования двухфазных равновесий газовых гидратов по точкам росы газа (В. А. Истомин, А. М. Деревягин, С. В. Селезнев) (Истомин, 2001). Эта методика позволяет изучать термодинамику газовых гидратов вдали от линии трехфазного равновесия, т. е. получать информативные данные, пригодные для параметризации уточненных моделей газогидратной фазы. Данные о гидратообразовании в жидких углеводородных смесях весьма ограничены. После выпуска монографии Ю. П. Коротаева и Р. М. Мусаева в 1973 г. данному вопросу посвящены лишь эпизодические исследования (Истомин, 1990).

Из отечественных исследователей кинетики образования и разложения газовых гидратов следует в первую очередь назвать А. А. Краснова, Ю. Ф. Макогона, Э. В. Маленко, А. Г. Гройсмана, а в последнее десятилетие в этой области работают В. П. Мельников, В. В. Феклистов и В. С. Якушев. Э. В. Маленко еще в 1970-е гг. наблюдал рост гидратов углеводородных газов в статических условиях не только на поверхности раздела фаз, но в объеме раствора при небольших добавках неэлектролитов (Маленко, 1979) (этот эффект недавно снова был «открыт» группой доктора Тохиди, Эдинбург). В это же время Э. В. Маленко обнаружил предел действия ряда ингибиторов-неэлектролитов: с повышением концен-

трации в растворе термодинамический ингибитор как бы переходит в разряд вещества-помощника – здесь прослеживается аналогия со вспомогательными газами (этот эффект «переоткрыт» группой Слоана в 1999 г.).

Э. В. Маленко обнаружил еще один интересный экспериментальный факт, до сих пор не получивший объяснения: в сопоставимых условиях, т. е. при одинаковой движущей силе процесса, скорость образования гидратов этилена (структура КС-I) в пять раз выше скорости образования гидратов природного газа Мангышлакского месторождения (структура КС-II). Принципиально этот эффект может быть объяснен различием в поверхностной энергии гидратов разных структур. Однако экспериментальные данные по поверхностным свойствам газовых гидратов до сих пор не известны.

Тюменские исследователи (В. П. Мельников с сотрудниками) в последние годы акцентируют внимание на изучении влияния добавок ПАВ различной природы, что позволяет выявить тонкие детали механизма процесса гидратообразования и его кинетики. Например, выяснено, что в присутствии добавок ПАВ (даже низкомолекулярных алифатических спиртов) интенсифицируется механизм пленочного образования гидратов. Эти работы могут иметь существенное практическое значение при разработке новых методов предупреждения гидратоотложений в промышленных системах и загрязненных природных водах.

Интересные особенности процесса образования гидрата метана из капель воды при избыточном давлении газа-гидратообразователя в статических условиях наблюдали украинские исследователи (Прохоров и др., 1998). По сути дела речь в их работе идет о существовании газовых гидратов в коллоидной форме. По всей вероятности, в данном случае, помимо пленочного роста кристаллогидрата метана на поверхности раздела фаз *газ – вода*, в статических условиях в объеме капли воды реализуется механизм роста кристаллогидрата из водорастворенного газа. Изменения в определенных пределах массы капли (0–2 г), состава газа (добавки пропана к метану) и степени чистоты воды (от бидистиллята до водопроводной воды) не влияют на получаемые результаты. Важно отметить, что визуально кристаллогидрат вообще не наблюдается, что собственно и позволяет предполагать коллоидное состояние системы. Но при этом четко фиксируется повышенная вязкость капли и раз-

брызгивание ее на микрокапли при сбросе давления в камере. Подобных эффектов не наблюдается в контрольном эксперименте с негидратообразующим в этих условиях газом гелием. Следует отметить, что жидкокристаллическое состояние газовых гидратов, образующихся из водорастворенного газа, по-видимому, впервые обнаружил Э. В. Маленко в середине 1970-х гг.

Особое значение в настоящее время имеют исследования кинетики разложения газовых гидратов. Прежде всего здесь следует отметить эффект самоконсервации газовых гидратов (замедленное разложение гидратов при отрицательных температурах вследствие покрытия поверхности гидрата пленкой льда (Sloan, 1997; Прохоров и др., 1998), а также родственный ему эффект принудительной консервации газогидратов. В настоящее время систематическое изучение нетривиальных эффектов разложения газовых гидратов с получением метастабильных фаз проводится тюменскими специалистами в Институте криосферы Земли РАН (группа А. Н. Нестерова).

Техногенные гидраты (Истомин, 1990, 1992, 1998; Маленко, 1979) могут образовываться в системах добычи газа: в призабойной зоне, в стволе скважины, в шлейфах и внутрипромысловых коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки газа, а также в магистральных газотранспортных системах. В технологических процессах добычи газа гидратообразование выступает как нежелательное явление, поэтому остро стоит задача разработки и усовершенствования методов предупреждения и ликвидации гидратов. Газогидратную природу ледяных пробок при положительных температурах в газопроводах, транспортирующих неосушенный попутный нефтяной газ, впервые понял в 1934 г. известный американский специалист Хаммершмидт, предложивший ингибиторные методы борьбы с гидратами в промысловых трубопроводах. Он обнаружил различие между температурой точки росы газа и температурой кристаллизации газового гидрата непосредственно из газовой фазы. С тех пор ингибиторные методы борьбы с гидратами с использованием растворов неэлектролитов, низших алифатических спиртов и гликолей на протяжении многих лет отрабатываются отечественными и зарубежными специалистами. Метод борьбы с гидратами с применением ПАВ впервые применил на практике – на газоконденсатных скважинах аспирант ВНИИГАЗ Т. А. Сайфеев в 1966 г.

Дальнейшее развитие методов предупреждения гидратообразования относится уже к 1980–90-м гг. В 1985 г. специалисты ВНИИГАЗ и Уренгойгазпрома, а годом позже специалисты Французского института нефти (Руэль–Малмасон) приступили к созданию новых технологических схем низкотемпературных процессов промысловой и заводской обработки природных газов с рециркуляцией летучих ингибиторов гидратообразования (Истомин, 1999, 2002). В подобных технологиях детально учитываются особенности фазовых равновесий газовых гидратов и ингибиторов гидратообразования в низкотемпературных процессах обработки природных газов.

В последние годы предложены новые классы ингибиторов гидратообразования (Истомин, 1998): кинетические ингибиторы (низкомолекулярные водорастворимые полимерные композиции), вызывающие увеличение индукционного периода гидратообразования; вещества-диспергаторы (ПАВ), обеспечивающие многофазный транспорт углеводородных систем в режиме гидратообразования без отложения гидратов в промысловых коммуникациях.

Подобные вещества классифицируют как «низкодозируемые ингибиторы» (LDH-ингибиторы), подчеркивая тем самым их существенно меньший удельный расход по сравнению с традиционными термодинамическими ингибиторами гидратообразования (метанол, гликоли и пр.). Подобные ингибиторы можно использовать только в системах нефтегазосбора при исключительно благоприятных термобарических условиях: небольшая степень переохлаждения, отсутствие резких колебаний температуры окружающей среды и ряда других условий.

В заключение этого раздела кратко остановимся на весьма важном и актуальном направлении физико-химических исследований, ориентированных на изучение возможностей технологического использования газогидратных процессов.

Начиная с 1940-х гг. публикуются и патентуются многочисленные и весьма перспективные предложения по использованию газогидратов в различных технологических процессах (холодильные циклы, опреснение воды, концентрирование и разделение водных растворов, изотопное разделение, безмашинная термокомпрессия газов, хранение и транспортировка природных газов в газогидратном состоянии, газофракционирование, совмещенные процессы газофракционирования и обессоливания морской воды

при добыче нефти и газа, «гидратная» осушка газа, очистка от ржавчины, газогидратные саморазрушающиеся поршни для очистки трубопроводов. Практическое использование газогидратных технологий сдерживается недостаточной физико-химической проработанностью и некомплексностью имеющихся технических решений. В практическом отношении положение с газогидратными технологиями постепенно сдвигается с мертвой точки. Так, в Великобритании создана опытно-промышленная установка по получению гидратов производительностью 1 т/сут. Эта установка предназначена для отработки технологии получения газовых гидратов на морских платформах с последующей их транспортировкой. В Японии построены полупромышленные установки по получению лед-газогидратных «таблеток», которые можно хранить и перевозить при низких температурах (результаты этих работ активно рекламировались на газогидратной конференции в Йокогаме в 2002 г. и на прошедшем в Токио в июне 2003 г. мировом газовом конгрессе).

Таким образом, природные газовые гидраты не только образуют скопления и газогидратные залежи на суше и под дном морей, но способны существовать в рассеянном состоянии. Отечественными исследователями была дана уточняющая оценка мировых ресурсов газа в земной коре: в газогидратном состоянии количество газа составляет 1,0–20 тыс. трлн м³, основная часть газогидратов сосредоточена на шельфе морей. По данным ВНИИГАЗ, ресурсы природного газа в гидратах суммарно континентальной и шельфовой областях России оцениваются в 100–1000 трлн м³, причем на континентальной части России этих ресурсов не более 100 трлн м³. Оценки различных специалистов относительно мировых ресурсов газовых гидратов даны в статьях (Макогон, 2001, 2003).

5.2. Газовые гидраты и их свойства

Газогидраты – это соединения включения, в которых молекулы газа заключены в кристаллические ячейки, состоящие из молекул воды, удерживаемых водородной связью. Газ, участвующий в образовании газогидрата, может иметь биогенное и термогенное происхождение. Ключом в понимании происхождения гидратов может быть структура: «биогенный» газогидрат обычно имеет структуру I рода, тогда как газогидрат «термогенного» происхож-

дения образует структуры II и H рода, а также другие структуры (Макогон, 1985). Также решить вопрос о происхождении газогидратов может анализ изотопного состава. На рисунке 5.2.1. представлен керн с включениями газогидрата.

Для образования газогидратов (также именуемых клатратными соединениями, клатратами и т. д.) необходимы определенная температура, давление, достаточное скопление самого газа. Газовые гидраты образуются посредством включения молекул газов (молекулы-гости) в полости льдообразного каркаса, построенного водородно-связанными молекулами воды (каркас, клетка хозяина) без формирования химической связи между молекулами хозяина и гостей (Кузнецов, 1997). Собственно, молекулы газа уже силами электростатического притяжения удерживаются в клетке, и этим обеспечивается стабильное состояние структуры (так называемые вандер-ваальсовы взаимодействия). Отдельное самостоятельное существование кристаллической решетки (каркаса) невозможно. Без минимального включения молекул газа эта структура метастабильна.



Рис. 5.2.1. Газовый гидрат, отобранный при бурении скважины в северной части Канады

Образование газогидрата происходит, когда не менее 90 % пространства в клатрате заполнено газом. Благодаря тому, что кислород имеет форму тетраэдра, и гибкости водородных связей молекулы воды могут строить ряд близких по энергетическим характеристикам кристаллических каркасов, в том числе и такие структуры, в которых имеются полости молекулярного размера (как раз нужные условия для нахождения молекул газа). Отсюда и происходит наличие большого количества твердых фаз воды – гексагональный и кубический льды, льды высокого давления, а также разнообразные клатратные структуры – необходимые «клетки» для образования гидратов газа.

Для раскрытия механизма образования газогидратов нужно углубиться в «молекулярную геометрию». Методами рентгеновской, ЯМР-спектроскопии, нейтронной дифрактометрии, а также кристаллохимическим моделированием установлено, что молекулярные полости в клатратных гидратах представляют собой 12-, 14-, 15-, 16- и 20-гранники, вершинами которых являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи. Обозначаются они как D, D', T, T', P, H, E (рис. 5.2.2.). Двенадцатигранные полости D и D' принято называть малыми, а остальные (T, T', P, H, E) – большими.

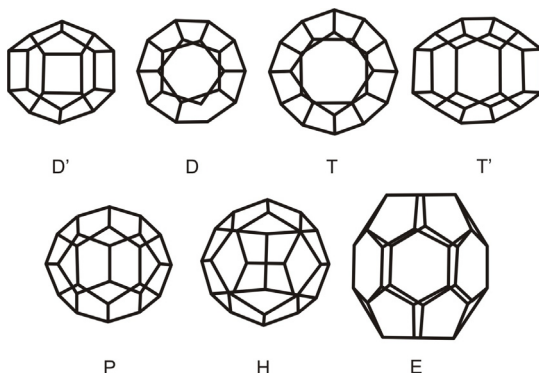


Рис. 5.2.2. Типы клатратных каркасов (по Кузнецову Ф. А., 1997):
 D'[4³5⁶6³], D[5¹²], T[5¹²6²], T'[4²5⁸6⁴], H[5¹²6³], P[5¹²6⁴], E[5¹²6⁸]
 (m^n – n граней с числом ребер m)

Двенадцатигранник (D – полость, или пентагональный додекаэдр) – наиболее энергетически выгодная структура, поскольку в нем угол между водородными связями мало отличается от тетраэдрического и составляет 108° . Полиэдры, образующие большие полости, даже в представлении идеализированных каркасов, оказываются немного деформированными (ребра несколько разной длины, грани не совсем плоские, варьируется и угол между водородными связями). Включение же гостевых молекул приводит к дополнительной деформации полостей, то есть полость как бы подстраивается под форму гостевой молекулы. Малые полости в первом приближении рассматриваются как квазисферические, так как форма больших полостей отклоняется от сферической, и их наглядно можно представить эллипсоидами.

В рассмотренных выше полостях водного каркаса могут располагаться молекулы-гости как с небольшим ван-дер-ваальсовым радиусом (например, CH_4 , Ar, H_2S – во всех типах полостей, начиная с D, D', и молекулы C_2H_6 , CO_2 – в T-полостях), так и более крупные молекулы (типа C_3H_8 , *n*- C_4H_{10} – в H-полостях). А очень крупные молекулы, например, метилциклогексана, могут уже разместиться только в E-полостях. Далее, в приведенной ниже схеме E. D. Sloan (рис. 5.2.3), описаны водные кристаллические структуры с указанными типами полостей для газогидратов.

Рассмотренные выше многогранники образуют собой следующие основные кристаллические структуры: КС-I (кубическая I), КС-II (кубическая II), КС-III (гексагональная структура H), а также ТС-I (тетрагональная I). Кубическая структура КС-I доминирует в естественных условиях. В ее структуре находится маленькая молекула (0,4–0,55 нм) «газа-гостя». Собственно, элементарная ячейка содержит 46 молекул воды, которые образуют две малые (D) и шесть больших (T) полостей. Кубическая структура КС-II в своей структуре имеет большую по размеру «молекулу-гостя» (0,6–0,7 нм). Имеет 136 молекул воды на одну элементарную ячейку, 16 малых (D) и 8 больших (H) полостей.

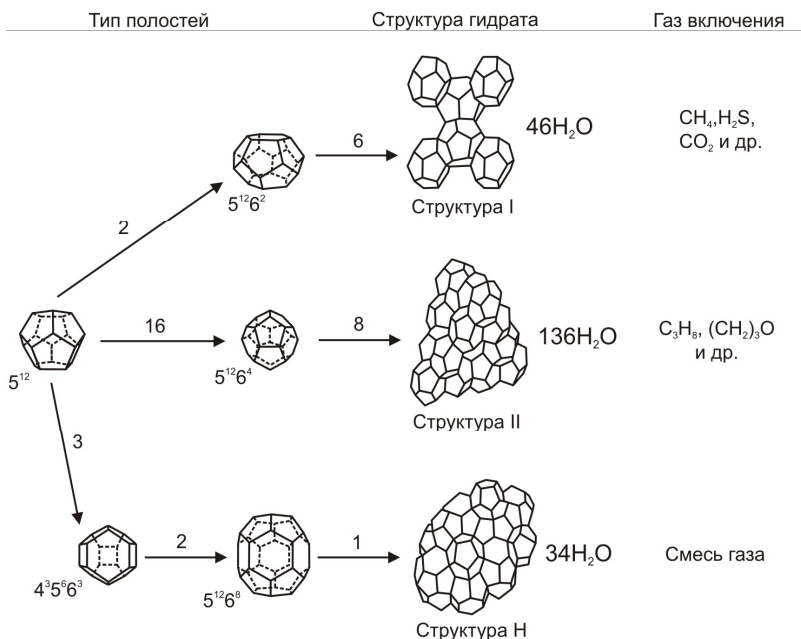


Рис. 5.2.3. Структурные вариации газогидратов (по Sloan E. D., 1997)

Гексагональная структура КС-III(H) имеет в своем составе смесь из больших и малых (0,8–0,9 нм) молекул газа. В гидратах КС-III на одну большую полость *E* (причем этот тип полостей может заполняться только подходящей формы большими молекулами) приходится пять малых полостей (*D* и *D'*, которые должны быть обязательно заполнены «вспомогательным» газом, иначе структура будет неустойчива). Полости в водных клатратных каркасах могут быть как частично заполнены молекулами газов, так и полностью. Причем степень заполнения полостей определяется особенностями взаимодействия гостевых молекул с молекулами воды, а также важными термодинамическими условиями. В каждой полости располагается одна молекула газа, но также могут быть и исключения. Так, например, при очень высоких давлениях в полость включаются две и более молекулы. Зная ван-дер-ваальсовы размеры полостей и гостевых молекул, можно на качественном уровне рассматривать возможность включения молекулы газа в полости или невключения, и, соответственно, предсказывать образования газогидратов той или иной известной структуры (рис. 5.2.4.).






3A	Образующий элемент	Гидрат не образуется	Занимаемые полости
	Ar		
4A	Kr	5,7 H ₂ O	5 ¹² +5 ¹² 6 ⁴ Структура II
	N ₂		
	O ₂		
	CH ₄		
	Xe; H ₂ S		
5A	CO ₂	5,75 H ₂ O	5 ¹² +5 ¹² 6 ² Структура I
	C ₂ H ₆		
	c-C ₃ H ₆	7,7 H ₂ O	5 ¹² 6 ² Структура I
6A	(CH ₂) ₃ O		
	C ₃ H ₈		
	ISO-C ₄ H ₁₀	17 H ₂ O	5 ¹² 6 ⁴ Структура II
7A	N-C ₄ H ₁₀		
8A		Гидрат не образуется	

Рис. 5.2.4. Соотношение молекул газа и клатратных полостей (по Sloan E. D., 1997)

Гидраты, образованные одним газом, называются простыми. Если гидратообразователь представляет собой смесь молекул разных газов, то образовавшийся газогидрат называется смешанным. Также следует упомянуть о том, что различные молекулы «газ-гостя» способны образовывать разные структуры при различных термобарических условиях. Сам процесс гидратообразования состоит из нескольких стадий: 1 – образование «зародышей» кристаллизации; 2 – сорбционный рост кристаллогидратов вокруг «зародышей». Образование гидрата обычно происходит на границе контакта газ-вода, причем рост газогидрата может происходить как на свободной поверхности контакта *газ – вода* (поверхностно-пленочный гидрат), так и в объеме газа или воды (объемно-диффузионный гидрат). Процесс зарождения центров кристаллизации может начаться только при условии насыщения природного газа влагой (парами воды). При этом вода может находиться в 2 состояниях: 1 – вода в паровом состоянии; 2 – вода в двухфазном состоянии. Процесс роста газогидрата на основе сформировавшихся «зародышей кристаллизации» может происходить как в условиях насыщения паров воды, так и при неполном насыщении, но при упругости паров воды в газовой среде выше упругости паров воды над гидратом. Образование гидратной пленки на поверхности контакта *газ – вода* происходит до полного перекрытия этой поверхности. Далее с ростом кристаллообразований будет формироваться объемный гидрат (Истомин, 1992; Carroll, 2002; Мах, 2003 и др.).

5.3. Условия формирования гидратов метана и экспериментальные значения равновесных параметров гидратов природных газов

Гидрат метана впервые получил в 1888 г. Вилард при температуре 273,1 К и $P > 101,3$ кПа. Максимальная температура, при которой удалось получить гидрат Дитону Фросту, составила 294,6 К. Более низкую область температур 273,1 К исследовал Миллер и для интервала температур 175–207 К предложил уравнение: $\lg P = 6,8776 - (947,4/T)$. Интерполируя это уравнение, он получил для $P_{\text{дис}} = 101,3$ кПа при $T = 194,4$ К.

Кошелев, обработав опытные данные Дитона и Фроста, предложил для интервала температур 273,1–262,1 К уравнение $\lg P = 7,6479 - (1154,6078/7)$. Интерполяцией этого уравнения для $P = 101,3$ кПа он получил температуру 204,6 К. Фалабелла и Ванпие исследовали интервал давлений 5,33–90,1 кПа и, экстраполируя эти данные до $P = 101,325$ кПа (1 атм), получили $T = 193,2$ К. Это значение заметно отличается от $T = 244,1$ К, приведенной в одной из ранних работ Штакельберга. В таблице 5.3.1 приведены данные для гидрата метана.

Таблица 5.3.1

Равновесные параметры гидрата метана при высоких давлениях

Тдис, К	Рдис, КПа	Тдис, К	Рдис, КПа	Тдис, К	Рдис, КПа
290,2	15 900	300,2	56 870	314,2	223 700
290,5	15 000	301,6	65 400	316,8	271 400
235,1	29 900	306,7	110 700	318,3	319 400
295,7	33 700	310,3	152 600	319,6	367 500
298,0	44 270	312,7	187 100	319,8	396 700
298,1	43 750	313,6	205 900		

Проблеме исследования условий существования гидратов отдельных газов при $T < 273$ К посвящено несколько работ. Экспериментальных работ, посвященных исследованию условий образования гидратов природных газов в области отрицательных температур, крайне мало. Вместе с тем активное перемещение газодобывающих центров в районы с резко континентальным климатом, где сезонные колебания температур достигают 70–100 °С, а температура воздуха в зимний период понижается до 210 К, потребовало глубокого исследования условий гидратообразования при температурах до 210 К (рис. 5.2.5).

Иногда образование газовых гидратов трактуется как процесс образования твердой кристаллической фазы из насыщенного водного раствора газа – гидратообразователя (M) при соответствующих давлениях и температуре. После предварительного растворения молекул M в воде авторы рассматривают только две фазы: m -компонентный водный раствор с молекулами гидратообразователя в качестве первой фазы и образовавшийся кристаллический

гидрат – в качестве второй. В предложенном методе расчета использованы обобщенные дифференциальные уравнения Сторонкина, описывающие равновесие в n -компонентной многофазной системе. Эти уравнения, в свою очередь, выведены из уравнения Ван-дер-Ваальса.

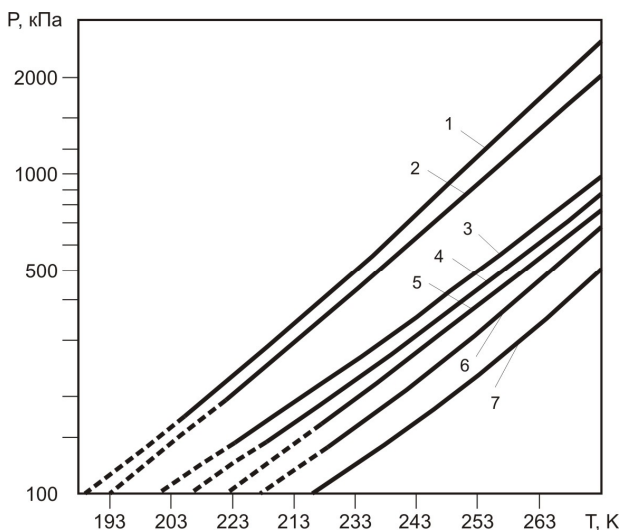


Рис. 5.3.1. Равновесные условия существования гидратов при $T < 273$ К:
 1 – метан; газы месторождений: 2 – Уренгойского; 3 – Шебелинского и Месояхского;
 4 – Уренгойского (нижние пласты); 5 – Оренбургского (1,5 % H_2S); 6 – Вуктыльского;
 7 – Оренбургского (4,5 % H_2S) (по Гройсману А. Г., 1985)

Однако физическая модель процесса образования гидрата из жидкой воды и растворенного в ней газа представляется дискуссионной, поскольку растворимость углеводородных газов в воде крайне мала. При давлении и температуре, близких к равновесным параметрам гидрата метана ($P = 76300$ кПа, $T = 302$ К), его мольная доля в воде составляет $n \cdot 10^{-4}$. При такой ничтожно малой концентрации растворенного в воде газа вероятность образования кристаллического зародыша новой гидратной фазы ничтожно мала, так как на 46 молекул воды должны приходиться в растворе 7–8 молекул метана. Такая концентрация газа, грубо говоря, на три порядка выше равновесной, реально существующей в растворе.

Многолетняя экспериментальная практика подтверждает: гидраты плохо растворимых в воде газов (в том числе углеводородных) образуются только на поверхности раздела *газ – вода*, а не в самом водном растворе. Предложенная модель не является универсальной, поскольку она не предусматривает возможность образования гидрата при $T < 273,1$ К. А рассмотреть случай образования гидрата из газа и льда с помощью этой модели, вероятно, вообще невозможно, так как все известные *газ – гидратообразователи* во льду не растворяются.

5.4. Газогидраты в осадках Байкальской впадины

Геотермические данные о существовании газогидратов в осадках оз. Байкал. Для образования газовых гидратов в осадках водоемов необходима совокупность совершенно конкретных условий: низкая, но не обязательно отрицательная температура, высокое давление, достаточные количества воды и газа (обычно метан) (Гинсбург, 1994). Термобарические условия определяют зону стабильности газогидратов, границы которой можно определить по фазовым диаграммам, полученным для разных газов и воды (рис. 5.4.1).

Термобарические условия, существующие в осадках озера Байкал, были идентифицированы в 70–80-х гг. прошлого столетия после накопления информации о рельефе, температуре дна и тепловом потоке через дно. Сейчас известно, что среднегодовая температура придонной воды на глубинах более 300 м изменяется незначительно и в среднем составляет $3,3 \pm 0,2$ °С. Согласно фазовой диаграмме, определяющей условия стабильности гидратов метана в чистой воде, образование метангидратов при этой температуре возможно при давлении порядка 3,5 МПа. Такое давление обеспечивается слоем воды толщиной более 350–400 м. Следовательно, термобарические условия, благоприятные для формирования гидратов метана, существуют в донных отложениях всей глубоководной части (более 400 м) оз. Байкал, причем верхняя граница зоны стабильности газогидратов совпадает с поверхностью дна. Расположение нижней границы зоны стабильности можно оценить также с помощью фазовой диаграммы по температуре осадков. Отметим, что поддонные температуры достаточно надежно рассчитываются по значениям теплового потока, который сейчас определен в 800 пунктах дна озера.

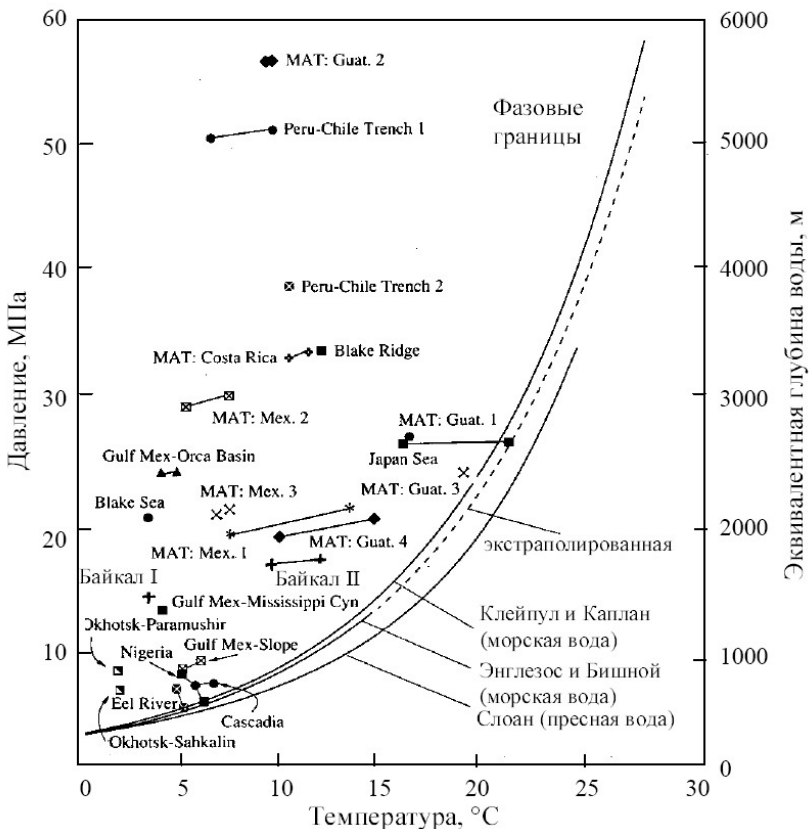


Рис. 5.4.1. Фазовые диаграммы свободного метана, гидрата метана, пресной и морской воды (по Голубеву В. А., 1997). Знаками (крестики, кружки, квадраты и др.) отмечены залежи газовых гидратов, обнаруженные к настоящему времени в разных акваториях, включая оз. Байкал (Байкал I – метангидраты на глубине 120–160 м ниже дна, Байкал II – придонные метангидраты). Шкала глубин предполагает градиент давления 10,1 кПа/м

Первая прогнозная карта (рис. 5.4.2) глубины расположения нижней границы зоны стабильности газогидратов (или ее мощность) в осадках всего оз. Байкал была опубликована в 1997 г. (Голубев, 1997).

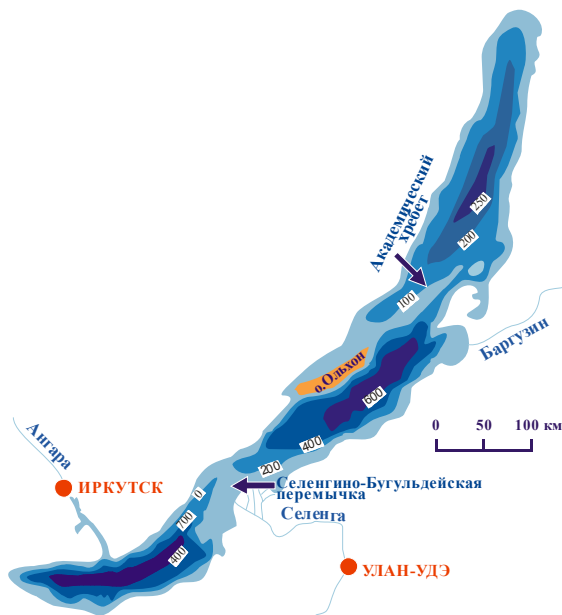


Рис. 5.4.2. Прогнозная карта глубин нижней границы зоны стабильности газовых гидратов в донных отложениях оз. Байкал (по Голубеву В. А., 1982)

Для Байкала характерна значительная мощность зоны стабильности метангидратов. В целом она коррелирует с глубиной озера: максимальные значения мощности зоны стабильности (более 600 м) прогнозируются в Центральной, наиболее глубокой впадине, в осадках же Северной котловины этот слой лишь местами может превышать 250 м. На глубинах озера менее 400 м, а также в зонах геотермических аномалий газогидратный слой выклинивается. Подчеркнем, что геотермический прогноз позволяет лишь обозначить слой осадков, в котором существуют благоприятные для образования газогидратов термобарические условия, но не дает информации о наличии или отсутствии реальных гидратов.

Сейсмические признаки газогидратов. Более достоверную информацию о наличии газогидратов в донных осадках может дать сейсмический метод, позволяющий точно определять глубину, на которой проходит нижняя граница реально существующего газогидратного слоя. В сейсмических разрезах эта граница выделяется специфическими отражающими границами, получившими в английской литературе название «Bottom Simulating Reflectors» (BSR). Подводным бурением в морях установлено, что, как прави-

ло, непосредственно выше границы BSR располагаются осадки, сцементированные гидратами метана, а ниже – свободный газ. Таким образом, сейсмический метод позволяет достаточно уверенно прогнозировать существование газогидратов непосредственно выше отражающих границ BSR. Однако он не дает информации о наличии скоплений газогидратов в осадках, залегающих между BSR и поверхностью дна. В разрезах центральной части Байкала границы BSR были выявлены в ходе масштабных сейсмических работ, проведенных российско-американскими экспедициями в 1989 и 1992 гг. В стандартных условиях проведения сейсмических исследований границы BSR обычно ориентированы параллельно дну и пересекают косые литологические границы. Для них характерны сильные отраженные сигналы отрицательной полярности, что связано с содержанием свободного газа в подстилающих отложениях. Наличие разломов, по которым, возможно, происходит конвективный вынос тепла, нарушает нормальный вид отражающих границ BSR). В зависимости от типа и возраста разломов (и, соответственно, наличия или отсутствия дополнительного теплопереноса) возможно значительное смещение границ BSR вверх, вплоть до ее полного разрушения и формирования подводного газового источника. Эти наблюдения во многом определили дальнейшие более детальные исследования газогидратного слоя в оз. Байкал.

Газогидратный слой простирается к северу и к югу от подводной части дельты р. Селенги, которая является основным поставщиком органического материала в озеро. Можно предполагать наличие газовых гидратов и в осадках других районов Южной и Центральной котловин Байкала. В Северной котловине, где также проводились сейсмические работы, выделить BSR не удалось, хотя и относительно этой территории имеется благоприятный геотермический прогноз. Возможно, в северобайкальских осадках по каким-то причинам нет необходимого для образования гидрата количества газа. Некоторая незавершенность изолиний карты по периферии связана либо с отсутствием сейсмических данных, либо с невозможностью трассирования границ BSR в горизонтальных слоях осадков. В некоторых глубоководных районах границы BSR не формируются из-за температурных аномалий или отсутствия достаточного количества газа в осадках.

Согласно сейсмическим исследованиям, газогидратная провинция оз. Байкал состоит из двух блоков, симметрично располо-

женных относительно дельты р. Селенги. Мощность газогидратного слоя в целом изменяется от 34 до 450 м и составляет в среднем 260 м. В Южной котловине граница BSR погружается в южном направлении от Посольской банки до 450 м. Южнее этой сравнительно локальной аномалии также наблюдается возрастание мощности газогидратного слоя. Это позволяет предположить максимальные ее значения в центральной части Южной котловины. Обнаруживается ряд утолщений газогидратного слоя и вдоль западного берега озера. В юго-восточном направлении в Южной котловине граница BSR монотонно поднимается, доходя до уровня 100–50 м ниже дна, а затем резко исчезает, хотя глубина в этой части озера еще велика (порядка 700 м). Возможно, здесь сказывается влияние теплопереноса по разломам осадочных отложений. Похожая ситуация наблюдается и в Центральной котловине, где газогидратный слой резко обрывается при приближении к восточному берегу. Следует отметить, что, в целом, параметры газогидратного слоя оз. Байкал варьируют значительно, чем в морях. Это может быть связано с различиями в разломной тектонике.

Информация о границах BSR на сейсмических разрезах оз. Байкал была использована для оценки внутриземного теплового потока новым независимым методом. Так как отражающие границы BSR являются фазовыми границами и их расположение контролируется температурой и давлением, то появляется возможность определить с помощью фазовых диаграмм температуру на глубине расположения этих границ (до 400–600 м), а также геотермические градиенты в этом слое и тепловой поток (при наличии данных о теплопроводности осадков). Этот подход был применен для изучения распределения теплового потока через дно оз. Байкал. Ранее тепловой поток здесь определяли по данным измерения температуры в тонком придонном слое осадков (1–3 м), и существовало опасение, что с глубиной темп нарастания температуры может измениться. Наиболее важным оказалось то, что новые, более обоснованные оценки теплового потока подтвердили в общих чертах достоверность малоуглубинных температур и выполненных по ним расчетов глубинных температур.

Главный же итог региональных геофизических работ первого этапа исследований состоит в том, что они позволили выявить бесспорные геофизические признаки существования газовых гидратов

в осадках оз. Байкал. Установлено, что в осадках всей глубоководной части озера термобарические условия благоприятны для образования гидратов метана, а в осадках центральной части озера газогидраты реально существуют, по крайней мере, в районах, где были обнаружены границы BSR.

Анализ результатов многолетних исследований газового потока из осадков оз. Байкал показал, что и ранее обнаруженные газогеохимические аномалии можно интерпретировать как свидетельство разложения газогидратов.

Геологические свидетельства существования газогидратов в осадках оз. Байкал. В ходе реализации международной программы «Байкал-Бурение» (координатор – Институт геохимии СО РАН) в 1993–1999 гг. было пробурено шесть подводных скважин. Одна из этих скважин, BDP-97, была пробурена в 1997 г. в центре Южно-Байкальской котловины (координаты скважины 5°47'51" с.ш. и 105°29'14" в.д., глубина воды 1433 м). По геофизическим данным в этом месте прогнозировался достаточно мощный газогидратный слой (300–350 м). Следует отметить, что скважина была пройдена лишь до глубины 225 м из-за сложных геологических условий. Керн удалось поднять только из верхней части ствола скважины (до 42 м) и с глубин 121 и 161 м. Наличие плотных глинистых прослоек делает турбидитные отложения естественными ловушками газа, который, накапливаясь при благоприятных термобарических условиях, может перейти в газогидратную форму.

В верхней части разреза обнаружить газовые гидраты не удалось, хотя иногда из ствола скважины наблюдалось усиленное выделение газа (в основном метана, 74 % об.). И только с глубин 121 и 161 м, где температура превышает 8–9 °С, были подняты образцы керна, представляющие собой смерзшийся песчано-алевритовый материал, бурно выделявший при нагревании газ. После оттаивания образцы теряли прочность и рассыпались.

Тот факт, что керн, взятый из области положительных температур, при подъеме на поверхность оказался замерзшим, является одним из очевидных признаков наличия газовых гидратов в осадке. Разложение газогидратов при подъеме образцов на поверхность происходит с поглощением тепла, что приводит к охлаждению осадков на 10–15 °С, их замораживанию (покрытию льдом) и замедлению дальнейшего распада гидратов вследствие проявления эффекта самоконсервации (Истомин, 1992). Видимо, эти явления и

происходили в ходе бурения скважины BDP-97. Исследование одного из образцов керна непосредственно на борту бурового комплекса показало, что выход газа из образца в 10 раз превышает газовыделение из осадков других подводных скважин. На основании совокупности данных был сделан вывод о содержании в замерзших образцах керна газогидратов и приняты меры для их сохранения и возможности проведения комплексных исследований.

Первые сутки образцы керна хранились в морозильной камере, а затем в жидком азоте. В дальнейшем материал транспортировался в лаборатории НИИ Иркутска, Новосибирска (основной объем исследований выполнен в ИНХ СО РАН), Японии и изучался различными физико-химическими методами.

Лабораторные исследования смерзшихся кернов однозначно подтвердили присутствие в образцах гидратов метана биогенного происхождения. Бурение скважины BDP-97 дало первое материальное подтверждение наличия гидратов метана в газогидратном слое Южной котловины Байкала пока только в двух горизонтах, 121 и 161 м.

Отсутствие керна в интервале глубин 42–121 м не позволяет сделать полное заключение о гидратонасыщенности вскрытого скважиной разреза (к тому же скважина BDP-97 не достигла границы BSR). Геофизические исследования в стволе скважины (температурный, электрический, радиоактивный, в частности, нейтронный каротажи), выполненные на разных глубинах (90–121 м), также не внесли ясность в этот вопрос. По каротажным данным хорошо выделяются песчаные пласты, переслаивающиеся с плотными глинистыми осадками. По расчетам пористость песчаников изменяется от 28 до 34 %, т. е. они могут быть коллекторами для газа (и газогидратов). Термокартаж, проведенный, к сожалению, только от дна до 96 м, зафиксировал монотонное повышение температуры до 5 °С на глубине 64 м. В более глубоких пластах наблюдалось резкое снижение температуры до 4,5 °С. Эта отрицательная аномалия, возможно, является свидетельством существования газогидратов в осадках уже на глубине 64 м. Известны многочисленные примеры появления таких температурных аномалий при проходке подводных скважин гидратонасыщенных осадков. В целом следует признать, что проблема надежного выделения гидратосодержащих слоев по материалам геофизических исследований скважин пока еще не решена.

В месте бурения скважины BDP-97 были проведены дополнительные высокоразрешающие сейсмические работы с целью детального акустического исследования газогидратного слоя. В этом районе сейсмический разрез не показал каких-либо признаков, указывающих на присутствие газогидратов, в том числе на глубинах 120–160 м. Непосредственно под скважиной не выявлена и граница BSR, она появляется на некотором удалении от скважины. К сожалению, приходится констатировать, что существующие сейсмические технологии не позволяют фиксировать пласты даже со значительным содержанием газогидратов (до 10–20 %). Поэтому отсутствие в сейсмическом разрезе четких признаков гидратов (границы BSR и др.) не всегда означает их реальное отсутствие в геологическом разрезе.

Прогнозная оценка запасов метана газовых гидратов в осадках озера Байкал. Приведем данные Хлыстова и др. (Хлыстов, 2002) по оценке запасов метана в газогидратной сфере (ГГС) оз. Байкал. Для Южного и Среднего Байкала (суммарная площадь района 11 тыс. км²) запасы газообразного метана составляют 8 800 км³. Для порядковой оценки запасов метана на всем Байкале взяты осредненные значения мощности ГГС (298 м) на эталонном участке при 1%-ном содержании газовых гидратов в поровом пространстве. Линейно экстраполируя эти данные на всю площадь Южного и Среднего Байкала (12 200 км²), получены значения объема газообразного метана равными $1,7 \cdot 10^{12}$ м³, что соответствует одной десятичной доли от запасов газообразного метана, содержащегося в газовых гидратах Мирового океана, по оценкам зарубежных исследователей ($2,1 \cdot 10^{16}$ м³). Полученные оценки несколько завышены и могут говорить только о максимальных значениях запасов, так как в расчетах брались осредненные значения мощности ГГС, вычисленные только для района максимальной мощности ГГС, и максимальные значения пористости осадка. Но эти значения сопоставимы с запасами природного газа Ковыктинского газоконденсатного месторождения Иркутской области (1,5–2 трлн м³).

Обобщая вышесказанное, напомним, что основные фундаментальные задачи в рамках проблемы гидратов состоят сегодня в выяснении механизмов влияния газогидратов на климат Земли, окружающую среду и другие процессы, идущие в геосфере. Требуется уточнение ресурсов, ареалов распространения, структуры и

типов газогидратных залежей в земной коре. Необходимо определение условий образования и стабильности газовых гидратов в зависимости от температуры, давления, химического состава гидратообразующих компонентов и геологической обстановки, в которой они существуют. Необходимо, наконец, создание адекватных геохимических, физико-химических и математических моделей образования и разложения гидратов в природных условиях с оценкой возможных последствий на гео- и биосферу. Все это требует объединения имеющихся данных по газовым гидратам. На сегодняшний день различные направления исследования газогидратов развиваются довольно разрозненно и зачастую изолированно. Поэтому большое значение имеет создание гибких систем баз газогидратных данных, пополняемых и обновляемых силами самого «гидратного сообщества».

Заметим, что изучение процессов природного образования газогидратов – ведущее направление современных климатических, геохимических и геологических исследований. Методология этих работ складывается из глубокого теоретического анализа геолого-геохимических данных и физико-химических моделей, достоверность которых определялась сопоставлением с природными наблюдениями и экспериментальными исследованиями. Поэтому в последние годы большое значение приобретает проведение количественного термодинамического расчета, а, следовательно, и определение исходных термодинамических констант.

Задачи, стоящие перед современными исследователями. Выяснение действительной роли гидратов газов в природных процессах и определение закономерностей их формирования и распространения имеет фундаментальное значение для геологической науки в целом. Обнаружение газогидратов вне зоны их экспериментально установленной стабильности расширяет термобарические и геохимические условия устойчивого существования гидратов газа определенного состава. Точное определение термодинамических границ гидратосферы возможно на основе физико-химического моделирования. Известно большое число математических моделей, позволяющих решить ряд проблем, касающихся оценки условий разложения гидрата чистых газов. Однако такие модели не приемлемы при расчетах образования гидратов сложных газовых смесей. Применение термодинамического моделирования при исследовании газовых гидратов не получило широкого

распространения, поскольку термодинамические свойства в сравнении с характеристиками структуры изучены недостаточно. С точки зрения классической Гиббсовской термодинамики известны только теплоемкость и ряд энтальпийных характеристик. Классические термодинамические функции ΔH°_{f298} – энтальпия образования из элементов в стандартном состоянии и ΔG°_{f298} – изобарно-изотермический потенциал образования из элементов в стандартном состоянии отсутствуют в мировой научной литературе.

Поскольку необходимо дополнить существующие фазовые диаграммы полями устойчивости гидратов, формирующихся в условиях гидратсодержащих пород, основной задачей будущих исследований является разработка способов расчета стандартных термодинамических свойств гидратов метана, этана, пропана, углекислого газа, изобутана и азота трех структурных типов КС-I, КС-II и ГС-III (КС – кубическая структура, ГС – гексогональная структура).

Вопросы к главе 5

1. История открытия газовых гидратов.
2. Исследования физико-химических свойств газовых гидратов.
3. Экспериментальные исследования газовых гидратов.
4. Техногенные гидраты.
5. Структуры газовых гидратов.
6. Механизм образования газовых гидратов.
7. Условия формирования гидратов метана.
8. Первая находка газогидратов в осадках оз. Байкал.
9. Исторические свидетельства существования газогидратов на Байкале.
10. Геотермобарические условия и прогноз существования газогидратов Байкала.
11. Сейсмические признаки газогидратов на Байкале.
12. Геологические свидетельства существования метаногидратов в осадках Байкала.

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Одним из важнейших направлений фундаментальных наук о Земле является гидрогеология, изучающая размещение и формирование подземных вод в земной коре, их ресурсы, состав, режим, гидродинамику. Не меньшее значение имеют и исследования, направленные на изучение роли подземных вод в преобразовании земной коры. Причем по мере получения новых данных сверхглубокого бурения, а также развития представлений глобальной тектоники плит объяснения механизмов рифтогенеза и субдукции, понимание значения подземных вод, их фазовых и структурных переходов в развитии геологических процессов все возрастает.

Начало систематического изучения подземных вод, как одной из важнейших фаз земной коры, было положено работами В. И. Вернадского, который с 1929 года начал публикацию серии работ, завершившихся изданием 2-го тома «Истории минералов земной коры», «Истории природных вод» (Вернадский, 1960), в которой была поставлена проблема всестороннего изучения природных и, в первую очередь, подземных вод, образующих единую, находящуюся в постоянном круговороте, гидросферу Земли.

Комплексообразование давно рассматривается как один из возможных процессов, имеющих ведущее значение в гидротермальном переносе рудообразующих металлов. Однако внутренняя структура гидротермальных растворов остается пока одной из неразрешенных проблем в современной теории рудного переноса и отложения. Геологическая литература изобилует противоречивыми взглядами на гидротермальное рудоотложение. Многие из них были обобщены Graton (1940) в книге «Nature of the Ore-forming Fluid», а позднее Edwards (1956). Одни гипотезы не нашли подтверждения, зато другие, основанные на сопоставлении термодинамических закономерностей и экспериментальных данных с геологическими наблюдениями, открывают большие возможности для дальнейших исследований.

Некоторые работы в этой области представляют значительный интерес. Краускопф (1951) провел всестороннее термохимическое исследование переноса ртути и золота. Бартон (1963) установил взаимосвязь состава термальных источников и жидких включений с комплексообразованием в гидротермальных растворах при низких температурах. Гаррелс (1962, 1968) исследовал комплексообразование в растворах свинца и цинка как возможный механизм рудоотложения в месторождениях долины Миссисипи. Барнес (1956, 1962) связал устойчивость комплексов с парагенезисом и зональностью в распределении сульфидов.

Гаррелс (1941, 1944), Эллис (1960), Chamanske (1959) и многие другие путем термодинамических расчетов показали, что «чистая» вода не может служить гидротермальной транспортирующей средой. Экспериментальные величины растворимости сульфидов, полученные некоторыми исследователями, такими как Ольшанский (1957), Vucotic (1961) и Андерсон (1962), показали, что значения, найденные по произведениям растворимости, даже если при расчетах принималось присутствие в растворе двух комплексов: H_2S и HS^{-2} , намного их превышают.

Новые данные свидетельствуют в пользу того, что гидротермальные воды – это слабо диссоциированные щелочные растворы электролитов, богатые хлоридами. Следовательно, комплексобразование водных электролитов имеет большое значение в геологических процессах, в том числе и в отношении существования растворенных компонентов органического вещества.

За последние годы наши знания о внутренней структуре растворов электролитов позволяют количественно оценить процессы гидротермального комплексобразования в многокомпонентных системах при повышенных температурах:

1. Дать термохимическое обоснование для количественного расчета гидротермального равновесия в многокомпонентных растворах при повышенных температурах и суммировать соответствующие закономерности и экспериментальные данные новейших работ в области химии растворов электролитов.

2. Применить это термохимическое обоснование к конкретной многокомпонентной системе, в состав которой входят богатые хлоридами и органическими соединениями растворы электролитов, для определения роли этих комплексов при переносе и отложении компонентов в гидротермальных условиях.

3. Выяснить распространение частиц различных типов в гидротермальных растворах, насколько это возможно при современном уровне знаний, и определить геохимические факторы, влияющие на перенос и отложение рудообразующих металлов.

В последние десятилетия к изучению процессов эволюции вещества Земли все шире стали привлекаться методы термодинамического моделирования, в котором необходимой и обязательной фазой системы является вода, во многом определяющая направленность и кинетику процессов, причем значение имеет как фазовое состояние воды, так и ее химический состав, масса и скорость движения. Это работы Р. Бартона (1963), Р. Гаррелса (1962), Р. Гаррелса и Ч. Крайста (1968), Д. В. Гричука (2000), В. А. Жарикова (1976), В. П. Зверева (1967), И. К. Карпова (1981), Д. С. Коржинского (1962, 1969), А. Ласаги (1983, 1984), Ф. А. Летникова (1965), А. А. Маракушева (1968), Т. Пачеса (1973, 1976), Л. Л. Перчука (1973), Б. Н. Рыженко (1981), И. Д. Рябчикова (1975), Г. Хелгесона (1969, 1971, 1979), И. Л. Ходаковского (1975) и многих др.

Гидрогеологические закономерности все шире используются для объяснения экзогенных процессов, большинства этапов осадочного процесса, метаморфизма, гидротермальной и вулканической деятельности. Особое место среди фундаментальных гидрогеологических проблем занимают исследования, связанные с изучением массопотоков подземных вод и их роли в эволюции земной коры. Однако обобщающих исследований, посвященных оценке роли подземных вод в развитии всего комплекса геологических процессов, в последние годы ни в России, ни за рубежом не велось. Из более ранних подобных работ следует отметить монографию У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона «Флюиды в земной коре» (1981) и книгу «Геологическая деятельность и история воды в земной коре» (1982) из 6-томной монографии «Основы гидрогеологии», вышедшей под редакцией Е. В. Пиннекера.

В основу данной части пособия положено изучение эволюции всех форм воды в основных оболочках земной коры в современную эпоху; количественная оценка массопотоков подземных вод основных глобальных циклов их круговорота; изучение механизмов, направленности преобразования вещества горных пород и перераспределения химических элементов в подземной гидросфере.

Большое внимание уделено исследованию процесса взаимодействия подземных вод зоны активного водообмена с породообразующими минералами, контролирующего выветривание и связанные с ним экзогенные геологические процессы.

6.1. Физико-химические равновесия в природных водах

Основные понятия и определения. Комплекс в растворах электролитов нельзя отождествлять с физически связанными единицами атомов и молекул. В определении слова «комплекс» есть тот же недостаток, что и в слове «компонент» в применении к термодинамической системе. «Комплекс» – понятие статистическое, характеризующееся, главным образом, средним расстоянием сближения ионов в растворе. Однако сейчас это понятие усложняется благодаря широкому применению при исследовании растворов электролитов таких методик, как романовская спектроскопия и ядерный магнитный резонанс. Связи между частями неорганических комплексов, существующих в водном растворе, мало изучены. Обычно, чтобы наглядно представить структуру простого раствора электролитов, используется модель Дебая–Хюккеля, рассматривающая ионы как жесткие неполяризуемые сферы в гомогенной среде с данной величиной диэлектрической постоянной. Тогда комплексообразование можно представить как статистическую ассоциацию двух или более таких сферических ионов в растворе. Эта модель служит наглядным средством для понимания термодинамических параметров, контролирующих равновесие раствора.

В научной литературе принято более узкое понятие комплекса, для нашей цели удобнее использовать общее определение, рассматривающее комплекс как частицу, образующуюся путем соединения двух или более простых частиц, каждая из которых может существовать независимо. Так как понятие о зарядах ионов, составляющих комплекс, это определение не учитывает, оно может быть распространено на ассоциацию противоположно заряженных ионов, молекул или одинаково заряженных ионов при образовании комплексов более высокого порядка.

Устойчивость комплекса определяется изменением стандартного химического потенциала при образовании ассоциации из

двух или более частиц в бесконечно разбавленном растворе. Хотя отрицательная величина стандартного химического потенциала, сопровождающая образование комплекса, свидетельствует о его устойчивости, это не всегда означает, что данный комплекс преобладает в растворе или, что степень его образования достаточно велика. В зависимости от состава раствора эти частицы будут более устойчивы, или преобладать менее устойчивые комплексы. Дело в том, что термодинамическая устойчивость комплекса при данных температуре и давлении не зависит от его концентрации.

Комплекс может быть одноядерным и многоядерным, т. е. иметь один или несколько катионов в ядре. В большинстве неорганических водных систем почти не наблюдается образования многоядерных комплексов, не считая тех, которые содержат водородные ионы, особенно в разбавленных растворах.

Для оценки поведения любого элемента в природных водах необходимо знать, в какой химической форме элемент находится в данном растворе. Аномально высокие концентрации элементов обусловлены наличием в растворе устойчивых комплексов. Растворимость твердых фаз, содержащих элементы в качестве главной составляющей части (обычно окись/гидроокись, карбонат или сульфид), определяют верхний предел концентрации данного элемента в растворе. Процессом, поддерживающим концентрации рассеянных элементов в растворах на уровнях значительно более низких, чем предсказанные расчетами равновесной растворимости, является адсорбция на окислах марганца, железа и т. д.

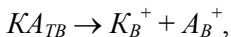
Лиганд – термин, относящийся к любому иону, комплексу или молекуле, связанными с положительно заряженным катионом. Максимальное число лигандов, которые могут соединяться с катионным ядром, равняется максимальному координационному числу центрального катиона. Лиганды могут быть монодентальными, бидентальными или полидентальными, т. е. лиганд может координироваться с одним, двумя или более атомами, отдающими свои электроны центральному 1-му катиону. Например, ион CO_3^{2-} , обладающий структурой двойной связи, – бидентальный лиганд. Число функциональных групп лиганда определяет устойчивость комплекса; полидентальные лиганды образуют более устойчивые комплексы.

Комплексообразование в газах до сих пор мало изучено, поэтому без учета новых данных невозможно охарактеризовать его

количественно, используя лишь термохимические параметры для области жидкой фазы. Термин «гидротермальный» в данной работе распространяется не только на постмагматические растворы, но и на все водные жилообразующие растворы в геотермальных условиях, независимо от их источника.

Природные водные растворы содержат все известные химические элементы, однако их количество в каждом конкретном случае далеко не одинаково. Одни элементы накапливаются в природных водах в очень больших концентрациях, превышающих сотни граммов в литре (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), другие присутствуют в сравнительно малых количествах (около 1 г/л), а третьи – лишь в микроконцентрациях. Это в первую очередь объясняется отличием в растворимости отдельных минералов, что зависит от целого ряда факторов: радиусов, составляющих минералы ионов, валентности последних, типа межионной связи и внешних интенсивных параметров (температуры и давления).

Обычно лучше растворимы минералы с ионным типом связи, например, сульфаты; сульфиды, характеризующиеся ковалентным типом связи, растворимы значительно хуже. Для минералов с ионным типом связи растворимость растет с увеличением радиуса иона и уменьшением его валентности. Так, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 легко растворимы, а CaSO_4 и CaCO_3 – намного хуже. Ионные соединения тем прочнее, чем меньше разница между радиусами составляющих его ионов. Поэтому, например, Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , имеющие, соответственно, радиусы 1,29; 1,26 и 1,10 А, образуют трудно растворимые соединения с SO_4^{2-} , радиус которого равен 2,95 А, причем наименее растворим BaSO_4 . В то же время радиус иона Mg^{2+} составляет 0,65 А и, например, MgSO_4 растворим гораздо лучше. В общем виде равновесие между жидкой и твердой фазами описывается уравнением



где $KA_{ТВ}$ – любое химическое соединение или минерал; K_B^+ и A_B^- – продукты его растворения. Равновесие этой реакции в соответствии с законом действующих масс имеет вид

$$(M_{KB}^+ \cdot M_{AB}^- / KA_{ТВ}) = M_{KB}^+ \cdot M_{AB}^- = L,$$

где M – концентрация ионов в водном растворе ($KA_{ТВ} = 1$); L – константа равновесия реакции растворения (произведение растворимости).

Подобные уравнения применимы лишь к идеальным растворам. Для перехода к реальным необходимо оперировать так называемыми термодинамическими концентрациями или активностями (a) данного вещества в растворе, которые учитывают взаимодействие ионов в растворе между собой. Для перехода к ним от фактических аналитических концентраций вводятся коэффициенты активности, имеющие различные значения в зависимости от шкалы концентрации. В качестве последней обычно используются моляльная (M), молярная (C) и молярная доли (N) концентрации, для которых соответствующие активности равны $a_{(M)} = \gamma M$, $a_{(C)} = y \cdot C$ и $a_{(N)} = f \cdot N$, где γ , y и f – соответственно моляльный, молярный и рациональный коэффициенты активности.

Становится совершенно очевидным, почему составы гидротермальных растворов, богатые бикарбонатными или сульфатными ионами, играют большую роль в переносе металлов в виде различных комплексов.

6.2. Формы нахождения химических элементов в подземных водах

При изучении процессов формирования подземных вод, а также их взаимодействия с другими фазами земной коры и роли в развитии геологических процессов необходимо правильное представление о строении природных водных растворов и формах нахождения в них растворенных соединений. Реально существующими кинетическими единицами в растворе являются: молекулы растворителя, сольватированные и несольватированные ионы, электростатические ассоциированные ионы, молекулы с ковалентными связями, комплексные ионы, а также комплексные соединения с органическими и неорганическими аддендами.

Чтобы иметь возможность распознать процессы, происходящие внутри природных водных растворов, и количественно охарактеризовать все находящиеся в них кинетические единицы, необходимо рассмотреть механизмы возникновения и особенности каждой из них.

Помимо собственно молекул H_2O , чистая вода содержит также незначительные количества ионов водорода и гидроксила, которые

образуются при слабой диссоциации молекул воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Это подтверждается их электропроводностью, составляющей, по Кольраушу и Хейдвиллу, при 18 °С $0,04 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹. Концентрация ионов водорода и гидроксила в чистой воде при 18 °С равняется $0,8 \cdot 10^{-7}$, а при 25 °С – $1,1 \cdot 10^{-7}$ г-экв.

Наиболее распространенной формой существования растворенного вещества являются ионы, образующиеся в результате диссоциации электролитов. Обычно по степени диссоциации различали так называемые слабые, которые диссоциируют не полностью, и сильные электролиты. Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным предельным случаем диссоциации электролитов с высоким значением константы диссоциации.

Р. Робинсон и Р. Стокс (1963) предложили термины «ассоциированные» и «неассоциированные» электролиты. Под ассоциированными они понимают электролиты, существующие в растворе в виде простых катионов и анионов. Наиболее простым электролитом этого типа является водный раствор хлористого натрия – широко распространенного в природе соединения. К ассоциированным отнесены водные растворы, в которых растворенное вещество существует как в виде недиссоциированных молекул, так и в виде ионов. К этому классу, в частности, принадлежат все кислоты, так как при достаточно высоких концентрациях молекулярная форма существует в их растворах. Соотношение между количеством недиссоциированных молекул и ионов определяется константами диссоциации. Необходимо установить, что представляет собой кинетическая частица – ион. Важно знать, является ли она собственно ионом или перемещается с достаточно прочно связанными с ней молекулами воды – сольватной или гидратной оболочками.

Первоначально под явлением сольватации понимали такой процесс, когда в растворе ионы движутся вместе с некоторой частью растворителя, вступившего с ними во взаимодействие. Теперь этим явлением объясняют всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе. Различают первичную и вторичную сольватацию. Первичная сольватация – связывание ионом молекул воды в первичной или внутренней сфере; число связанных молекул соответствует их максимальному координационному числу. Значения координационных чисел для одноатомных ионов в разбавленных водных растворах при 25 °С, по О. Я. Самойлову (1957), изменяются от 3,7 для Na^+ до 5,3 для Sr^{2+} .

Вторичная сольватация представляет собой взаимодействие гидратированного иона с молекулами растворителя с образованием группы диполей воды, менее прочно закрепленных, во внешних положениях.

Необходимо отметить, что находящиеся в растворах ионы не только гидратируются, но и изменяют структуру окружающих их молекул воды. Влияние ионов на структуру воды различно, и зависит как от концентрации, так и от их размеров и способности к гидратации. По мере увеличения концентрации раствора структура жидкой воды все более разрушается и при концентрации, когда число молей воды, приходящихся на один моль соли, становится равным сумме координационных чисел гидратации ионов, в какой-то степени начинает приближаться к структуре твердых кристаллогидратов. Эта граница, определенная как граница полной сольватации, служит рубежом между разбавленными и концентрированными растворами. Сольватация ионов является одной из причин так называемого высаливания, заключающегося в уменьшении растворимости электролита при достижении необходимой концентрации, так как связывание определенного числа молекул растворителя постепенно приводит к уменьшению числа свободных молекул в растворе.

Среди анионов, которые встречаются в природных водах, наиболее существенную роль в комплексообразовании в качестве аддендов играют ионы SO_4^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , H_2PO_2^- , HPO_4^{2-} , HSO_4^- , HS^- , S^{2-} , OH^- , а также комплексы CrO_4 , MoO_4^{2+} , WO_4 и др.

Следует отметить, что большинство анионов образуют комплексы не со всеми металлами. Так, хлоридные комплексы большинства металлов при низких температурах мало устойчивы и в миграции вещества роли не играют. Исключение составляют хлоридные комплексы Au^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} . В то же время в гидротермальных условиях образование хлоридных комплексов играет существенную роль при образовании гидротермальных рудных месторождений.

Особое место среди комплексных соединений занимают комплексы металлов с органическими аддендами. Уран, германий, ванадий, молибден, медь и некоторые другие элементы образуют довольно прочные растворимые комплексы с органикой; эти ком-

плексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах.

Особенно важное значение этот процесс имеет в зоне гипергенеза во влажном умеренном климате с мощным развитием растительности и почвенного покрова. Наибольшую роль в миграции химических элементов играют почвенные кислоты: гуминовые (в щелочной среде) и особенно хорошо растворимые фульвокислоты. Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные, отличающиеся высоким содержанием (52–62 %) углерода соединения, состоящие из азотсодержащих групп в углекислых формах или в виде периферических цепочек. Фульвокислоты – это группа высокомолекулярных соединений типа оксикарбонатных кислот, отличающихся меньшим (44–49 %) по сравнению с гуминовыми кислотами содержанием углерода. Гуминовые и фульвокислоты не содержатся в живых организмах и тканях. Они являются продуктом распада и обмена растений, животных и микроорганизмов.

Высокой способностью к комплексообразованию отличаются аминокислоты. Происходящий ступенчато, процесс распада белков первоначально приводит к образованию аминокислот, а затем аминных, карбоксильных, гидроксильных, сульфогидроксильных, сульфидных и других более простых групп, которые являются весьма мощными комплексообразователями.

Большинство органических комплексов образуются по хелатному циклу и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди и других тяжелых металлов, хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому металлорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния, в то время как при отсутствии органических соединений большинство металлов не были бы в такой степени подвижны.

Устойчивость металлорганических комплексов определяется устойчивостью органических лигандов, которая зависит в первую очередь от температуры природных вод и содержания в них кислорода.

В чем же заключаются достоинства методов физико-химической термодинамики применительно к гидрогеохимическим системам? Дело в том, что изучение процессов формирования химического состава подземных вод в настоящее время невоз-

можно без привлечения этих методов. Это способствует более объективному познанию, интерпретации и прогнозированию гидрогеохимических явлений. Методы физико-химической термодинамики и гидродинамики в геохимии подземных вод позволяют создавать принципиальные количественные модели гидрогеохимических систем, что в свою очередь способствует научно-обоснованному прогнозированию гидрогеохимических явлений. Эти методы в настоящее время достаточно быстро входят в комплекс гидрогеохимических исследований и становятся необходимой их частью. В сущности, уже в настоящее время геохимия подземных вод претерпевает качественно новый этап своего развития, превращаясь в точную науку, использующую при характеристике процессов объективные количественные понятия и константы. Переходу геохимии подземных вод на качественно новый уровень способствовали работы С. А. Брусиловского, Г. А. Волкова, Р. М. Гаррелса, А. И. Германова, А. И. Перельмана, Б. Н. Рыженко, С. И. Смирнова, Г. Хелгесона, И. Л. Ходаковского и др.

Основные принципы равновесной физико-химической термодинамики сводятся к явлениям, сформированным на основе постулатов термодинамики. Вначале сформулируем основные понятия, используемые в физико-химической термодинамике.

Под *термодинамической системой* понимают совокупность взаимодействующих фаз (раствор, газ и твердая фаза) и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом. Например, фтороносная подземная вода, содержащая различные состояния элементов, и образуемые ею соединения (например, флюорит), составляет термодинамическую систему. Классическая физико-химическая термодинамика имеет дело с равновесными, обратимыми и изолированными системами.

Равновесным называется такой процесс, в котором скорости прямой и обратной реакций $A + B = C + D$ равны между собой. Значение свободной энергии реакции в условиях равновесия равно нулю. При термодинамическом равновесии градиенты концентраций, температур и давлений в системе отсутствуют. И, наоборот, если равновесие не установилось, то это означает, что в системе имеются градиенты.

Обратимый термодинамический процесс допускает обращение (т. е. возвращение системы в первоначальное состояние), после которого в окружающей среде не остается никаких изменений. Все процессы, не удовлетворяющие этому условию, являются необратимыми. Равновесные процессы – обратимы. Они допускают возможность возвращения системы в исходное состояние без каких-либо остаточных изменений в самой системе. При протекании необратимых реакций получаемые вещества не вступают во взаимодействие между собой.

6.3. Термодинамическое моделирование процессов формирования подземных вод

Приводимые формы нахождения химических элементов в природных водных растворах отличаются от данных химических анализов, выраженных в концентрациях неассоциированных ионов.

Количественная оценка реальных состояний химических элементов в водах стала возможной с развитием методов термодинамического моделирования физико-химических процессов в природных водных растворах, в основе которого лежат законы равновесной термодинамики.

Основой термодинамического моделирования гидрогеохимических процессов является представление о существовании в природных системах частичного (Barton et al., 1963) или локального (Коржинский, 1969) равновесия. Первое означает, что в неравновесной в целом гидрогеохимической системе могут существовать химические равновесия для отдельных реакций. Локальное равновесие подразумевает, что в целом неравновесную гидрогеохимическую систему можно разделить в пространстве на ряд участков, где в определенное время существуют условия химического равновесия. Между собой они находятся в неравновесном состоянии, обеспечивая также неравновесность крупных гидрогеохимических систем. Использование компьютеров для работы такого типа является весьма существенным, так как необходимое для нее время может препятствовать ее проведению. Большой интерес к этим моделям в последние годы был частично вызван необходимостью количественного прогноза воздействия и последствий различных направлений деятельности человека.

Назовем программы, позволяющие рассчитывать формы нахождения элементов и состояния насыщения. Например, WATEQ, WATEQF, WATEQ 2, WATSPEC, SOLMNEQ, REDEQL, MINEQL, EQUIL и SIAS, используют в качестве входных данных результаты анализа воды в виде аналитических концентраций растворенных веществ, температуру, рН и, в определенной мере, величину *pe*. Они рассчитывают:

- 1) формы нахождения – концентрации реально существующих в растворе химических видов (форм), например Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , CaCO_3° и т. д.;
- 2) активности и коэффициенты активности растворенных веществ;
- 3) состояние насыщенности раствора по отношению к различным твердым фазам.

Некоторые программы включают также адсорбцию на твердых фазах, а некоторые – вычисление состава раствора после осаждения тех твердых фаз, в отношении которых раствор был пересыщенным.

Хотя расчеты форм нахождения и степени насыщенности являются простыми, их проведение для многокомпонентных систем наиболее экономичным путем (в смысле машинного времени) представляет собой довольно сложную проблему. Большинство программ (например, WATEQ и SOLMNEQ) представляют собой матрицу имитационных уравнений, включающую по одному уравнению для каждой константы равновесия, ряд уравнений баланса масс и алгоритм решения уравнений методом итераций.

Типичным уравнением равновесия является

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}},$$

а уравнением баланса масс

$${}^m\text{Ca}^{2+} \text{ сум} = {}^m\text{Ca}^{2+} + {}^m\text{CaHCO}_3^- + {}^m\text{CaCO}_3^\circ + {}^m\text{CaSO}_4^\circ + \dots$$

Данные программы используют одну из модификаций уравнения Дебая – Хюккеля для расчета коэффициентов активности. Нордстром и другие провели сравнение существующих программ, хотя остается под вопросом, насколько обоснованным может быть сравнение программ различной сложности, предназначенных для разных целей. Частью этого изучения был расчет по каждой программе форм нахождения и степени насыщенности в двух тестовых примерах («типичная» речная и морская вода) и сравнение

полученных результатов. Соответствие для главных элементов оказалось довольно хорошим, а для рассеянных – плохим, особенно при оценке насыщенности. Расхождение результатов по различным программам обусловлено главным образом двумя причинами:

1. Различие исходных термодинамических данных. Стандартные свободные энергии твердых и растворенных веществ различаются, так как разные авторы использовали величины из различных литературных источников. Результаты расчетов даже по самой современной программе не могут быть более точными, чем термодинамические данные, лежащие в их основе, а свободные энергии многих рассматриваемых веществ недостаточно точны.

2. Способы определения величин pe в термодинамических программах различны, а поскольку, растворимости таких минералов, как Fe_2O_3 , FeS_2 и MnO_2 , зависят от значений pe , расчет pe является одним из главных препятствий на пути к количественному прогнозу концентраций рассеянных элементов в природных водах.

Отметим, что все компьютерные модели, рассматривающие реакции минералов с водой, должны включать определение форм нахождения элементов и насыщенности.

Общий подход программ, моделирующих физико-химические процессы, исследующих последовательное изменение состава раствора в процессе его реакции с минеральным веществом или в процессах, подобных испарению, сводится к следующему:

1. Тестирование программы путем вычисления форм нахождения элементов и насыщенности, стандартного раствора (пересыщенного относительно твердых фаз).

2. Постепенное увеличение доли растворяющегося минерала.

3. Если раствор пересыщен по отношению к твердым фазам, то они осаждаются в количествах, необходимых для достижения равновесия раствора с этой фазой. Если раствор ненасыщен по отношению к твердым фазам, то эти фазы растворяются, пока не будет достигнуто новое равновесное состояние.

4. Итерационная процедура обеспечивает достижение равновесия раствора со всеми твердыми продуктами реакции до того, как подвергается растворению следующая порция первичного минерала. Вычисленный состав раствора, реагирующего с калиевым полевым шпатом, показан на рис. 6.3.1.

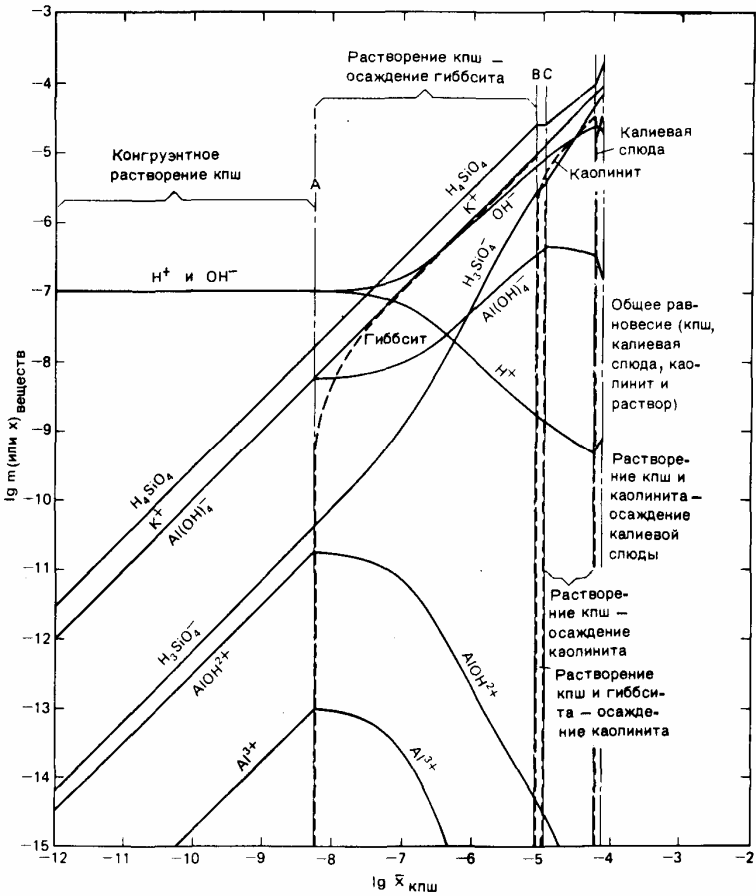


Рис. 6.3.1. Концентрации (m) веществ в водной фазе (сплошные линии) и количества (моль/кг H_2O) распавшего полевого шпата и образовавшихся минералов (пунктирные линии) при взаимодействии калиевого полевого шпата с водой при 25 °С и давлении 1 атм. Абсцисса представляет собой число молей распавшего полевого шпата на 1 кг H_2O . *кпш* – калиевый полевой шпат

Применимость таких программ, как EQ6, MIX2, FHREEQE к изучению природных вод в определенной мере ограничивает предположение о полном равновесии между раствором и продуктами реакции. В некоторых средах (высокие температуры, карбонатные водоносные горизонты) это ограничение не является серьез-

езным, но в средах, включающих выветривание, и в силикатных водоносных горизонтах программы не всегда верно предсказывают то, что наблюдается в природе. Именно поэтому обычно рассматриваются два типа гидрогеохимических систем: гомогенные с взаимодействием между различными компонентами воды и гетерогенные – для систем типа *вода – порода* и т. п.

Гомогенные системы – это обычные природные растворы, оторванные от вмещающей их гетерогенной системы. Подобной задачей является определение форм нахождения химических элементов в природном растворе известного состава в конкретных Р-, Т-условиях.

Гетерогенные системы – это более приближенные к действительности природные водные растворы, контактирующие с вмещающими породами и газовой фазой.

Термодинамическое моделирование, исходя из процессов частичного и локального равновесия, состоит в том, что состояние системы описывается через ряд последовательных равновесных состояний. Гидрогеохимические задачи подразделяются на две группы, связанные с расчетом равновесного состава и с моделированием необратимой эволюции системы. Для расчета равновесного химического состава подземных вод существует два подхода: метод решения уравнений термодинамических констант равновесия реакций и метод минимизации свободной энергии Гиббса системы.

Известно более 50 компьютерных программ, позволяющих исследовать сложные геохимические процессы (Крайнов, 2004). В качестве примера использования термодинамического моделирования состояний химических элементов в подземных водах приведем результаты расчета состава подземных вод зоны активного водообмена в районе месторождения алмазов им. М. В. Ломоносова в Архангельской области. Моделирование выполнено с помощью программы SOLMINEQ. Результаты моделирования показывают, что реальных форм, присутствующих в природных водных растворах значительно больше, чем приводится в стандартных химических анализах.

Термодинамическое моделирование является важным методом познания процессов формирования как природных, так и природно-техногенных вод. Это объясняется сложностью физико-химических превращений в этих системах, а также большим числом связей между ними, что делает практически невозможным

чисто аналитическое воспроизведение их эволюции во времени. Моделированием геохимических и гидрогеохимических процессов занимаются научные лаборатории России, США, Франции, Австралии, Канады и других стран (Карпов и др., 1976; Helgeson, 1976; Fritz, 1981; Reed, Spycher, 1985; Heinrich, 1990).

6.4. Направленность процессов взаимодействия воды и породы

К настоящему времени для определения направленности процессов взаимодействия между жидкой и твердой фазами и расчета состава продуктов этого преобразования используются методы термодинамического анализа. Современный подход к изучению физико-химической эволюции природных систем исходит из принципа локальных равновесий, выдвинутого Д. С. Коржинским (1969). Необратимый, в целом, процесс природного минералообразования можно разбить на ряд элементарных в пространстве и времени этапов, для которых выполняются условия термодинамического равновесия.

Принцип локального равновесия предполагает, что только на отдельных участках в отдельные периоды развития процесса устанавливается равновесное состояние в системе *вода – порода*. Принцип локального, или мозаичного равновесия, Д. С. Коржинского сделал возможным количественное описание гидротермального метасоматоза. В гипергенных условиях применение его ограничивают кинетические факторы. Здесь применение термодинамических методов упрощается при использовании принципа парциального или частичного равновесия. В основе этого принципа лежит устанавливаемое экспериментально последовательное выпадение из раствора вторичных твердых фаз и связанное с этим изменяющееся равновесие воды с осаждающимися минералами в условиях в целом неравновесной системы.

Справедливость этих принципов показана также Р. Гаррелсом и Ч. Крайстом (1968), В. А. Жариковым (1976), И. К. Карповым, А. И. Киселевым и Ф. А. Летниковым (1976), С. А. Кашиком и И. К. Карповым (1978), Г. Хелгесоном (Helgeson, 1968, 1969), Т. Пачесом (Paces, 1973), И. Тарди (Tardy, 1971) путем проверки

теоретических моделей на конкретных природных объектах. Ими установлено, что методы равновесной термодинамики дают возможность изучать пути необратимой эволюции природного минералообразования даже для таких неравновесных процессов, как химическое выветривание и гипергенез.

Взаимодействие между горными породами и природными водами, к равновесию с гидрогеохимической средой которых направлено изменение минерального вещества, можно рассматривать как отдельные химические реакции. Начальными продуктами этих реакций являются какие-либо определенные минералы и вода, конечными – минералы, возникающие как продукт изменения первых, и ионы и нейтральные молекулы, перешедшие в результате взаимодействия в жидкую фазу, или, если начальное минеральное вещество полностью перешло в водный раствор, только последние.

Изучение степени неравновесности природных вод с породообразующими минералами позволило установить общие теоретические закономерности влияния содержащихся в природных водах компонентов на устойчивость породообразующих минералов. Часть из содержащихся в природных водах анионов не оказывает решающего влияния на изменение устойчивости силикатных минералов. Они лишь косвенно в сумме с катионами определяют величину ионной силы, от которой зависят коэффициенты активности.

Особое место занимают карбонатный, гидрокарбонатный и сульфидный ионы, которые через карбонатное и сульфатное равновесия природных вод контролируют геохимический характер среды. Наибольшее влияние на характер их изменения силикатных минералов оказывает концентрация водородных ионов, способных замещать ионы металлов в кристаллической решетке. Значительную роль играют также и такие входящие в кристаллическую решетку алюмосиликатов элементы, как K, Na, Ca, Mg и Fe.

Общие закономерности влияния химического состава природных вод на изменение минерального вещества горных пород следующие. Высокие концентрации иона H^+ в природных водах обуславливают интенсивное развитие процессов гидролитической диссоциации силикатов, низкие – ограничивают диссоциацию образованием хлоритов и гидрослюд. Гидролитическому разложению также способствуют низкие концентрации K, Na, Ca, Mg. Высокие содержания этих металлов препятствуют диссоциации сили-

катов, преобразование которых в подобных условиях ограничивается промежуточными стадиями (гидрослоудизация, хлоритизация, монтмориллонитизация). Следует отметить, что наибольшей устойчивостью в этом случае обладают силикаты, в кристаллическую решетку которых входит катион, имеющий наибольшую активность в данной гидрогеохимической среде.

На конечный результат гидролиза силикатов решающее влияние оказывает содержание в природных водах соединений кремния, в основном в виде $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ и алюминия. Низкие концентрации $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ обуславливают разрушение глинистых минералов и ведут к образованию гиббсита. В интервале значений $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 3-4$ гидролиз большей частью заканчивается образованием каолинита, а при $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} < 3$ – монтмориллонитов.

Приведенные рассуждения являются лишь общей схемой. Конкретные результаты могут быть получены на основании данных о химическом составе природных вод, минералогическом и химическом составе взаимодействующих с ними пород путем термодинамического моделирования.

6.5. История развития методов термодинамического моделирования

Развитие самостоятельного научного направления «Физико-химическое моделирование природных процессов» обязано трудам Р. Гаррелса, Г. Хельгесона, Б. Н. Рыженко, И. К. Карпова. Но началось все с работ академика Д. С. Коржинского, которым были сформулированы основные принципы дифференциальной подвижности компонентов и локального равновесия. На этой основе разработана теория приложения химической термодинамики Дж. Гиббса к условиям природных минеральных систем, что позволило определить физико-химические условия минералообразования.

В середине XX в. благодаря исследованиям Р. М. Гаррелса в геохимии широкое распространение получил метод анализа устойчивости минералов и компонентов водного раствора в координатах независимых параметров состояния системы. Главным недостатком этого метода являлась невозможность однозначно ре-

шить задачу определения количественного компонентного состава системы по ее химическому составу, что вызвано построением диаграмм только по системе уравнений действия масс.

Приведем несколько примеров использования диаграммного метода, имеющего свои достоинства. Диаграмма, построенная по методике Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (рис. 6.5.1), с учетом реальных активностей химических соединений, показывает, что воды насыщены по отношению к монтмориллону, слюде, кальциту и кварцу, а остальные минералы, такие как анортит, могут растворяться. Однако для анализа генезиса процесса метасоматоза в целом этого явно недостаточно.

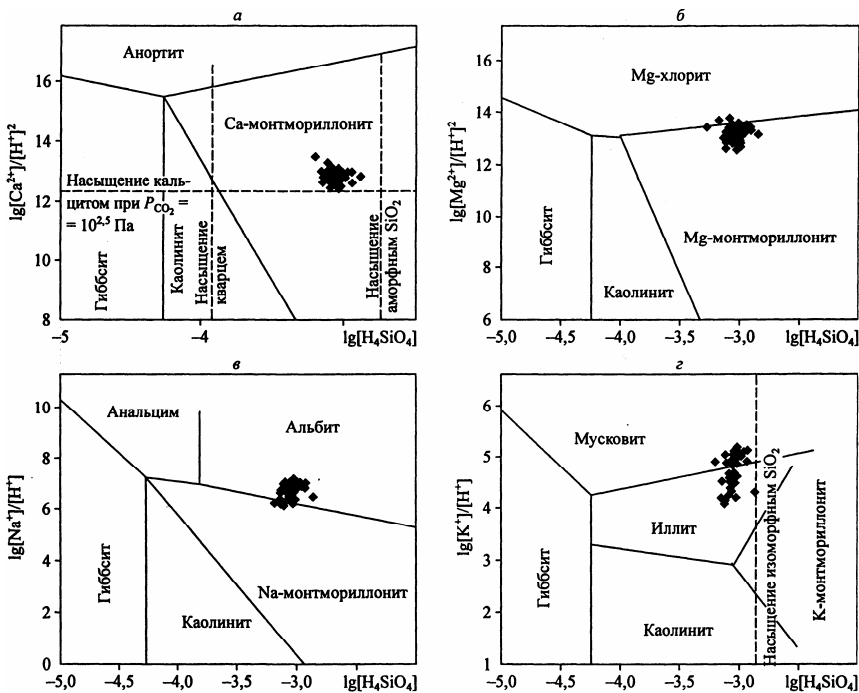


Рис. 6.5.1. Диаграммы равновесия основных минералов при 25 °С под воздействием вод, извлеченных из лессовых осадков

Наиболее простым методом расчета химического равновесия, при котором наряду с системой уравнений действия масс учитываются и уравнения баланса масс, является метод сокращения числа неизвестных путем последовательных подстановок. Однако этот метод не универсален, и его применение оправдано лишь при работе с несложными моделями. Если модели систем содержат большое число компонентов и фаз, то число возможных реакций резко возрастает и работа по составлению стехиометрических уравнений реакций отнимает много времени. Тем не менее, С. Р. Бринкли разработал универсальную аналитическую процедуру по численному решению задач химической термодинамики. Однако практическое применение метода Бринкли для сложных химических равновесий не получило широкого распространения, так как при расчетах приходится иметь дело все с теми же стехиометрическими уравнениями реакций, что само по себе является трудоемкой работой.

В 1958 г. В. Вайтом была впервые показана практическая возможность метода численной минимизации свободной энергии для расчета химического равновесия идеальной газовой смеси. Алгоритмы поиска минимума свободной энергии обладают тем преимуществом, что не требуют задания стехиометрии реакции. Тем не менее, наряду с программами, разработанными на основе метода минимизации свободной энергии геохимических систем, по-прежнему существует и ряд программ, в основе которых лежит принципиально отличный метод расчета – по реакциям. Такие программы являются узкоспециализированными как по возможности изучения различных процессов, так и по функциональным характеристикам по причине фиксированного реестра веществ, участвующих в расчете равновесия. Возможности же метода минимизации более обширны, но также не лишены недостатков, основным из которых является невозможность учесть время и путь протекания процесса, а только лишь направление и вероятный конечный результат. Проблема времени решается путем введения в решение системы степени протекания реакции.

В настоящее время в России созданы универсальные и быстродействующие программы для моделирования различных процессов: «Селектор» (Карпов и др., 1971), «GIBBS» (Шваров, 1976, 1999), «Hydgeo» (Букаты, 1997), «GEOCHEM» (Mironenko et al, 2000) и другие (табл. 6.5.1). На основе программных комплексов «GIBBS» и «HCh» построены термодинамические модели, описы-

вающие различные аспекты функционирования ряда рудообразующих систем. Термодинамический анализ рудо- и ореолообразования для олово- и вольфрамсодержащих рудных месторождений выполняется К. Хайнриком в Швейцарском федеральном технологическом институте (Цюрих), моделированием современных гидротерм океана занимается Т. С. Бауэре (Массачусетский технологический институт). Исследования процессов формирования подземных вод, нефти, газогидратов, геоэкологических процессов на базе программного комплекса «Селектор» ведутся в лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Методами физико-химического моделирования решается широкий круг задач, наиболее типичными из которых являются:

- 1) расчет форм миграции элементов в различных средах;
- 2) определение растворимости минералов и количества твердой фазы, которое может быть осаждено из раствора при заданных условиях;
- 3) определение устойчивости ассоциации минералов, равновесной с данным водным раствором и газовой фазой или, наоборот, состава раствора, равновесного с заданной ассоциацией фаз;
- 4) зависимость фазового состава системы и химического состава раствора от независимых параметров состояния системы (T, P, V_H, S_U);
- 5) моделирование природных процессов:
 - реконструкция условий равновесного образования тяжелых углеводородов и решение вопросов о границах их метастабильной устойчивости в условиях земной коры;
 - изучение процессов формирования водных растворов в системе *порода – органическое вещество – раствор – газ*;
 - изучение метасоматической зональности гидротермальных месторождений и процессов формирования коры выветривания;
- 6) технические и технологические задачи:
 - извлечение полезных ископаемых из гидротермальных растворов;
 - процессы выщелачивания рудных компонентов при переработке руды;
 - солеотложение в нефтяных скважинах и геотермальных установках;
 - сжигание твердых органических топлив.

Таблица 6.5.1

Программы, используемые в исследовании процессов взаимодействия
вода – горная порода

Программа	Авторы	Объект исследования, число учитываемых зависимых компонентов
SOLMNEQ	Kharaka, Barnes (1973)	Используется для расчета равновесных распределений компонентов в водных растворах. Включает 26 элементов, 162 компонента водного раствора, 158 твердых фаз.
REDEQL-EPAC (EPA)	Ingle, Keniston, Schultz (1979)	Используется для расчета равновесий в системах вода – минерал. Включает 46 элементов, 94 компонента водного раствора, 2 газа и 13 твердых фаз.
EQUILIB	Moppey, Shenon (1978)	Модели химических равновесий в геотермальных рассолах для различных повышенных температур. Включает 26 элементов, 200 компонентов водного раствора, 7 газов, 186 твердых фаз.
MINEQL-2	Weslalle, Zachary, Morel (1980)	Используется для расчета химических равновесий в водных системах.
GEOCHEM	Sposito, Mattigod (1980)	Моделирование распределения химических элементов в почвенных растворах. Включает 45 элементов, 1853 компонента водного раствора, 42 органических лиганда, 3 газа и 250 твердых фаз.
PHREEQE	Parkhurst, Thorstenson, Plummer (1980)	Моделирование равновесных процессов массопереноса и процесса растворения. Включает 19 элементов, 120 компонентов водного раствора, 3 газа, 21 твердую фазу.
WATEQ-2	Ball, Nordstrom, Jenne (1980)	Химическая равновесная модель для расчета взаимодействия главных и малых элементов с распространенными в природных водах лигандами.
WATEQ-3	Ball, Jenne, Cantrell (1981)	Развитие версии программы WATEQ-2 с добавлением частиц урана.
BALANCE	Parkhurst, Plummer, (1982)	Рассчитываются процессы массопереноса, приводящие к изменениям состава воды между двумя водными пунктами.
SOLMNQ	Гудви, Мандей (1983)	Включает 28 элементов, 39 компонентов водного раствора, 181 твердую фазу.
EQ3NR/6	Wolery (1983)	Рассчитывает спецификацию растворенных форм, используется только в комплексе с EQ 6. Включает 40 элементов, 300 компонентов водного раствора, 15 газов, 275 твердых фаз.
REDEQL-UMD	Харрис, Ингл, Тейлор, Магнусон (1984)	Расчет равновесных распределений концентраций частиц в водных системах. Включает 53 элемента, 109 компонентов водного раствора, 2 газа и 27 твердых фаз.

PROTOCOL	Пикрелл, Джексон (1984)	Программа, объединяющая расчет равновесия и кинетику химических реакций растворения твердой фазы применительно к коррозии радиоактивных стекловидных отходов подземными водами.
MINTEQ	Felmy, Girvin, Jenne (1987)	Расчет геохимических равновесий. Возможно использование исходных данных из базы WATEQ-3. Включает 31 элемент, 373 компонента водного раствора, 3 газа и 328 твердых фаз.
MINTEQ-2	Felmy, Girvin, Jenne (1989)	Программа является модификацией MINTEQ. Учитываются те же компоненты, а также газовый состав подземных вод.
PHRQPITZ	Plummer, Parkhurst, Fleming, Dunkle (1988)	Расчет геохимических реакций в рассолах. Включает 18 компонентов рассолов, 40 твердых фаз. Преимущества программы – в использовании моделей Питцера для расчета коэффициентов активности ионов в рассолах.
TRANQL	Cederberg (1985)	Программа объединяет равновесные химические модели с моделями массопереноса. Включены макро- и микрокомпоненты.
GIBBS	Шваров (1982)	Моделируются процессы, протекающие в рудообразующих гидротермальных системах методом проточных реакторов.
CHOICE	Каганович и др. (1995)	Расчет равновесия в системах конденсированные фазы – идеальный газ – водные растворы электролитов (2500 индивидуальных веществ).
Селектор	Карпов (1981)	Расчет равновесных, частично равновесных и метастабильных процессов растворения, отложения, кристаллизации, испарения, конденсации, горения и взрыва (3300 индивидуальных веществ: водный раствор – 1500; газ – 400; конденсированные фазы – 1000; жидкие углеводороды – 400).

6.6. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий

О возможностях метода минимизации зарубежные геохимики информированы в меньшей мере, чем о расчетах по реакциям. Ими опубликованы работы, в которых отмечаются преимущества метода минимизации и предложены различные вычислительные алгоритмы, созданы компьютерные программы, показаны учебные и тестовые примеры. Среди этих работ необходимо специально вы-

делить и отметить замечательные исследования Марка Гиорсоу и Яна Кармайкла (1980, 1985, 1987). В течение первой половины 80-х годов они осуществили научную программу сквозного решения проблемы компьютерного моделирования физико-химических процессов в системах с участием магм основного состава. Исследование включало создание базы термодинамических данных, теоретическое обоснование и математическую постановку, создание вычислительного алгоритма и программы. В итоге получены нетривиальные геохимические результаты, дающие более глубокое объяснение механизмам магматической дифференциации. Но даже с учетом работ М. Гиорсоу и Я. Кармайкла, по сравнению с масштабами распространения компьютерных программ расчета равновесий по константам равновесия, программы на основе алгоритмов минимизации распространены за рубежом в существенно меньшей степени. Они применяются в основном теми, кто их создает.

В США во второй половине 60-х гг. Г. Хельгесоном (1967–1969) были разработаны математическая модель, вычислительный алгоритм, методы формирования базы термодинамических данных с участием компонентов водных растворов электролита; создана компьютерная программа; а главное – показан принципиально новый подход к моделированию физико-химических процессов с учетом их необратимости на примере модели образования метасоматической зональности гидротермальных месторождений. По существу, впервые в геохимии было убедительно показано, что если известен (или задан) состав втекающего раствора, то с помощью компьютерного моделирования можно количественно воссоздать процесс образования минеральной зональности в системах необратимого взаимодействия *вода – горные породы*.

Благодаря работам Г. Хельгесона был совершен переход на компьютерную технологию моделирования физико-химических процессов в геохимических объектах. Вместо бесплодных с физико-химической точки зрения аналитических решений с недопустимой идеализацией, когда фактически вместо поставленной задачи решается совсем иная, не имеющая отношения к природным процессам, физическая задача, компьютерное моделирование напротив открывает путь изучения геохимических процессов с сохранением их полного физико-химического содержания.

Свой подход к компьютерной технологии моделирования химического массопереноса Г. Хельгесон строил с помощью аппарата стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия. Выбор Г. Хельгесона во многом предопределил дальнейшее развитие исследований в области взаимодействия *вода – горные породы*, поскольку, наряду с теорией, алгоритмами, информационным обеспечением показано решение большого числа геохимических задач.

Несколько лучшее положение с использованием метода минимизации среди отечественных геохимиков и петрологов объясняется тем, что еще в самом начале перехода к компьютерным методам расчета химических равновесий, в конце 60-х – начале 70-х годов в Институте геохимии СО АН СССР (г. Иркутск: Карпов, 1971, 1972; Карпов и др., 1972–1976), а затем в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР, (г. Москва) и на кафедре геохимии МГУ (Шваров, 1976; Рафальский, 1978; Галимзянов 1988) был сделан выбор в пользу методов минимизации.

Не представляет никакого труда моделирование методом минимизации необратимых эволюционных процессов в системах и их совокупностях, управляемых независимыми факторами состояния – температурой, давлением, составом, объемом, теплосодержанием, энтропией, внутренней энергией, химическими потенциалами вполне подвижных компонентов (рис. 6.6.1).

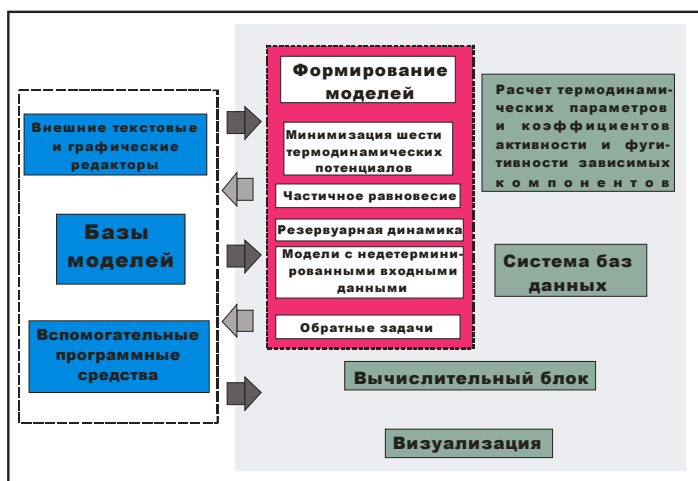


Рис. 6.6.1. Обзорная схема программного комплекса «Селектор»

В любом случае, по сравнению с методом реакций постановка задач химического равновесия в формулировке выпуклого программирования в каждом варианте решения дает на выходе, по крайней мере, в два раза больше базовой термодинамической информации. Помимо мольных количеств независимых компонентов (или других единиц содержания), включая фазовый состав, мы, используя минимизацию, получаем численные значения химических потенциалов независимых компонентов и детальную характеристику решений, с помощью которых можно сделать однозначный вывод о достижимости глобального минимума и внутренней согласованности исходных термодинамических данных тех веществ, которые вошли в оптимальное решение.

Необходимо напомнить, что сам формализм моделирования физико-химических процессов по реакциям не приспособлен к компьютерной технологии. Созданный в докомпьютерную эпоху, он изначально был ориентирован на ручные методы расчета. Детальная структура химической термодинамики гетерогенных равновесий, по необходимости, упрощена и обеднена в существующих схемах расчета по стехиометрическим уравнениям реакций. Попытки усиления стехиометрического формализма приводят к громоздким, плохо алгоритмизируемым конструкциям. Причем эффект такого усиления незначителен. Удастся детализировать описание лишь частных случаев отдельных задач. Отсюда следует очень ограниченное, со строго фиксируемыми начальными условиями, применение многочисленных алгоритмов и программ расчета равновесий. Хотя такие программы до сих пор широко используются в различных приложениях, и их производство не прекращается (Nordstrom, 1979; Крайнов, 1993), тем не менее, с полным основанием можно сказать, что это «вчерашний день» программной индустрии в области расчетов химических равновесий.

Таким образом, можно сказать, что постановка задач химического равновесия в формулировке выпуклого программирования – это не просто еще одна оригинальная вычислительная схема. Это значительно больше, чем только метод численного решения. Это мощное средство детального и точного описания, количественного и качественного анализа физико-химических моделей как с позиций понятийной базы гиббсовской химической термодинамики, так и с позиции их математического содержания, таящегося в за-

вораживающих конструкциях выпуклого программирования. В качестве довода в пользу метода реакций указывается, что он менее чувствителен к ошибкам величин свободных энергий индивидуальных веществ. Метод же минимизации предъявляет более высокие, трудно выполнимые, по крайней мере, сейчас требования к внутренней согласованности входных термодинамических данных.

Рассогласование в пределах стандартных погрешностей изобарно-изотермических потенциалов образования индивидуальных веществ не отражается на точности расчета равновесного состава методом минимизации. Никакого мифического преимущества здесь у метода реакций нет. Используя алгоритм выпуклого программирования, мы на каждой итерации можем вычислять химические потенциалы независимых компонентов как двойственные решения. В вычислительном алгоритме метода внутренних точек, например, система итерационных уравнений, формируется подобно системе уравнений взвешенного метода наименьших квадратов. Такая структура итерационных уравнений обеспечивает сглаживание ошибок химических потенциалов независимых компонентов системы, по которым вычисляются мольные количества зависимых компонентов. Надо отметить, что, если мольные количества отдельных зависимых компонентов по ходу вычислений могут изменяться в пределах десяти и более порядков, то химические потенциалы независимых компонентов, как интенсивные факторы состояния системы, уже на первых итерациях выходят на оценки, близкие к оптимальным, изменяясь затем по итерационной траектории в небольших пределах относительно величин, полученных на второй – третьей итерациях. Кроме того, сами химические потенциалы независимых компонентов – соизмеримые между собой величины безотносительно к типу решаемых задач, т. е. обладают естественной нормировкой. Благодаря этому алгоритм минимизации приобретает исключительную надежность, устойчивость и плавность хода. Увеличение размерности системы только увеличивает устойчивость решений к ошибкам отдельных входных термодинамических данных и их естественной, неустранимой до конца рассогласованности в допустимых пределах экспериментальных погрешностей. Метод минимизации не предъявляет каких-либо дополнительных, экстраординарных требований к уровню согласованности термодинамических данных и к их погрешностям

по сравнению с методом констант равновесий. Результаты двух методов будут полностью совпадать, если рассчитывается равновесный состав в специально сформированных тестовых системах с термодинамическими данными индивидуальных веществ (в методе минимизации), согласованных с константами равновесия (в методе реакций) на уровне точности, гарантируемой существующими базами термодинамических данных. Но следует отдавать себе отчет в том, что в таких сравнительных экспериментах постановка задач в формулировании выпуклого программирования должна подвергаться принудительному упрощению. По необходимости мы должны пожертвовать полнотой модели, чтобы соблюсти паритетные условия и подогнать постановку в формулировке выпуклого программирования к постановке по реакциям. Даже в простейших задачах первая постановка всегда оказывается более полной и с термодинамических позиций более корректной, чем вторая.

Следует отметить, что до сих пор зарубежными геохимиками и петрологами так и не был создан надежный и безотказный алгоритм численной минимизации термодинамических потенциалов многокомпонентных многофазовых и многоагрегатных систем. Алгоритм, соответствующий потенциальным возможностям метода минимизации, должен учитывать возможность эволюции геохимической системы в одной задаче при резко сменяющихся условиях – от магматической камеры до взаимодействия гидротермальных растворов с морской водой и атмосферой; решать задачи с наложением одно- и/или двухсторонних ограничений на часть или все зависимые компоненты; без сбоев выходить на минимальные решения в системах с сильным отклонением от идеальности.

Это алгоритм метода внутренних точек (МВТ) в модификации И. И. Дикина и В. И. Зоркальцева (1980), адаптированного нами к решению задач химического равновесия. МВТ наилучшим образом удовлетворяет названным выше требованиям, предъявляемым к алгоритмам минимизации свободной энергии. Отличительная особенность МВТ – замена многих одно- и двухсторонних ограничений на мольные количества зависимых компонентов на одно дополнительное ограничение. Другая замечательная особенность МВТ заключается в том, что последовательное приближение к решению осуществляется не по прямым (мольные количества зависимых компонентов), а по двойственным переменным. В зада-

чах химического равновесия – это химические потенциалы независимых компонентов, или, точнее, как мы уже сказали выше, независимых балансовых ограничений. Расширение исходного списка фаз и зависимых компонентов только увеличивает надежность определения химических потенциалов независимых компонентов.

К достоинствам метода минимизации потенциалов следует отнести возможность объединения моделей динамики и массопереноса в мегасистеме, состоящей из резервуаров, связанных между собой и окружающей средой прямыми, обратными и сквозными потоками вещества и энергии. Исходными предпосылками такого объединения являются следующие положения.

– Резервуары, из которых состоит мегасистема, характеризуются быстрым (относительно скоростей переноса вещества между ними) перемешиванием и достижением полного или частичного равновесия в пределах всего объема или выделенной части объема. Резервуары и их выделенные части могут находиться при различных T и P .

– Массоперенос между резервуарами осуществляется в виде потоков физически индивидуализированных фаз (жидкой, газообразной, твердой) и характеризуется для каждого потока константой скорости переноса, ее зависимости от массы резервуара-источника и состава на каждом шаге динамического процесса.

– Внутри любого резервуара возможно производство или поглощение фаз или массы отдельных независимых компонентов, а также изменения TP -условий по времени, обусловленных как внешними, так и внутренними факторами (смещение, разогревание, изохорический нагрев) состояния в каждой системе-резервуаре.

– Ограничения на изменения свободной энергии (или других термодинамических характеристик, например, энтропии и энтальпии) мегасистемы в процессе ее эволюции вводятся или не вводятся в зависимости от начальных директив имитационной модели. Потоки вещества и энергии, связывающие мегасистему с окружающей средой (с внешними управляющими параметрами), задают оптимальную магистраль ее эволюции, вносят возмущающее воздействие.

– Развертка физико-химической эволюции мегасистемы во времени представляется в виде последовательной цепи условий

равновесия или частичного равновесия в термодинамической функциональной подсистеме в координатах кинетических и динамических управляющих факторов эволюции. Моделирование производится по двухуровневому алгоритму. Вначале на верхнем уровне вычисляются те изменения в резервуарах, которые функционально зависят от кинетических и динамических параметров. Затем производится расчет равновесия в резервуарах с учетом тех изменений, которые произошли в результате реализации верхнего уровня алгоритма. В каждом шаге, состоящем из двух уровней, определение равновесия дает представление о состоянии резервуаров в их неравновесной эволюции, управляемой заданными потоками вещества и энергии, характеристики которых могут изменяться в процессе имитационного моделирования. Например, термодинамическое равновесие контролирует непредсказуемое появление новых фаз или исчезновение старых.

Таким образом, в методе минимизации реализуется конструктивный подход – соединение и согласование методов равновесной термодинамики с кинетикой и динамикой физико-химических процессов.

С помощью «Селектора» можно ставить широкий круг задач, связанных с изучением физико-химических процессов в геохимии, петрологии и других областях приложения компьютерного моделирования термодинамических систем. «Селектор-С» снабжен расширенной системой баз термодинамических данных со встроенной подпрограммой их управления. Обеспечивает минимизацию основных термодинамических функций: потенциалов Гиббса и Гельмгольца; энтропии (со знаком минус!), в изохорических (взрыв, детонация) и изобарических (горение, нагревание, остывание) условиях. С помощью «Селектора» можно найти решение с наибольшим запасом свободной энергии путем максимизации потенциала Гиббса в линейном приближении. Гибкий модуль формирования моделей мегасистем позволяет ставить и решать задачи, связанные с исследованиями физико-химической эволюции взаимодействующей совокупности резервуаров по координате времени.

Эволюция мегасистем рассчитывается по двум алгоритмам. В первом в единицу времени совершается два действия: расчет равновесия во всех системах одновременно и, затем, второе действие – перемещение вещества в потоках согласно заданной матрице макрокинетических коэффициентов переноса.

Во втором алгоритме эволюция мегасистем во времени и пространстве производится по циклам. В каждом цикле расчет равновесия в системах и перенос вещества в потоках осуществляется последовательно от одной системы к другой согласно их нумерации и матрицы макрокинетических коэффициентов. Число единиц времени равно числу систем мегасистемы. Цикл второго алгоритма заканчивается на системе с наибольшим номером, следующий цикл начинается с первой системы. Важнейшая особенность обоих алгоритмов – выделение и разделение потоков по группам подвижных фаз. Из одной системы в другие системы и обратно могут исходить и входить потоки из водного раствора, газовой смеси, твердых веществ (золотая пыль, шихта в металлургических печах, минеральная взвесь в водной толще), жидких углеводородов, органического материала и т. п. Каждая группа подвижных фаз имеет свою матрицу макрокинетических коэффициентов, которые, если есть в этом необходимость, могут пересчитываться в промежутке между единицами времени по встроенным алгоритмическим операторам.

Основные выводы. В настоящее время существует два подхода к решению этой проблемы. Первый основан на формализме стехиометрических уравнений реакций и константах их равновесия – расчет по реакциям, второй – на постановке и решении задач химического равновесия как задач выпуклого программирования – метод минимизации. Расчет по реакциям использовался химиками и технологами в докомпьютерную эру развития науки. С появлением компьютеров различные схемы расчетов по реакциям были формализованы в виде обобщенных математических моделей химических равновесий (Boll, 1960; Brinkley, 1947). Были разработаны вычислительные алгоритмы и составлены компьютерные программы.

Математическая модель расчета равновесия по реакциям не дает исчерпывающей идентификации условий гетерогенного равновесия с позиций химической термодинамики Гиббса. Правда, существует формальное преобразование математической модели метода минимизации в математическую модель констант равновесия. Каждый вектор реакции, компонентами которого являются стехиометрические коэффициенты реакции, определяют константу ее равновесия. Система базовых уравнений констант равновесия представляет закон действующих масс. Решая эту систему нелинейных уравнений совместно с линейной системой уравнений ба-

ланса масс, получаем равновесный состав системы. Таким образом, можно определить эквивалентные соотношения между двумя формулировками задачи химического равновесия. Но существование двух математических конструкций одной и той же задачи, эквивалентно трансформируемых одна в другую и обратно, не означает эквивалентности их математической структуры и термодинамического содержания. Перевод постановки задачи химического равновесия в формулировке выпуклого программирования в формулировку метода констант равновесия сопровождается значительной потерей той информации, которая содержится в первоначальной математической модели. К этим потерям относятся: характеристика необходимых и достаточных условий термодинамического равновесия, выраженного аналитической формулировкой теоремы Куна–Таккера; четкое разделение компонентов системы на зависимые и независимые, не являющиеся индивидуальными веществами системы; химические потенциалы независимых компонентов.

Задача минимизации может быть в принципе переформулирована как задача решения систем уравнений баланса масс в виде стехиометрических уравнений реакций и уравнений действующих масс, выраженных константами равновесия. Но такая трансформация связана с неизбежной потерей полноты термодинамического описания химического равновесия, которая содержалась в первоначальной формулировке. Чтобы сохранить полноту исходного описания, мы должны от задачи геометрического программирования снова вернуться к задаче минимизации выпуклой функции свободной энергии Гиббса на множестве линейных балансовых ограничений. Здесь надо отметить, что задача химического равновесия в формулировке выпуклого программирования может учитывать реакции, которые протекают в изучаемом физико-химическом процессе. Уравнения баланса масс, если возникает такая необходимость, могут задаваться и в виде стехиометрических уравнений реакций. Метод минимизации успешно работает и с реакциями (табл. 6.6.1). Более того, когда изучаются необратимые процессы на основе принципа частичного и/или временного равновесия, использование аппарата стехиометрических уравнений реакций в явном или неявном виде становится обязательным.

Таблица 6.6.1

Сравнение методов расчета химических равновесий по константам равновесия и минимизаций термодинамических потенциалов

Основные требования, предъявляемые к методам расчета химических равновесий в геохимии	Выполнение требований	
	Метод констант равновесия	Минимизация
1. Полнота, детальность и точность математического представления физико-химических моделей в многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных системах, в которых число потенциально возможных в равновесии фаз может значительно превышать число независимых компонентов.	Неполное	Полное
2. Возможность расчета химических потенциалов независимых компонентов, не являющихся одновременно зависимыми компонентами системы.	Не выполняются	Выполняются
3. Наложение одно-, двухсторонних ограничений на часть или все искомые мольные количества зависимых компонентов; введение дополнительных критериальных функций, расчеты неполных, промежуточных, частичных, условных и метастабильных равновесий.	Частичное	Полное
4. Постановка и решение широкого класса обратных физико-химических задач.	Частичное	Полное
5. Расчеты на перераспределение вещества в химически взаимодействующей совокупности открытых по отношению друг к другу систем – модели стабильного состояния метасистемы.	Не производятся	Выполняются
6. Изучение физико-химической эволюции в совокупности взаимодействующих систем, связанных между собой и с окружающей средой прямыми и обратными потоками вещества и энергии – модели физико-химических магистралей в динамических метасистемах.	Выполняются, но только со значительной идеализацией, сводящей физ.-хим. процессы до уровня чисто физических	Единственно возможный подход, обеспечивающий полное сохранение физ.-хим. содержания эволюционных процессов
7. Постановка и решение задач с учетом неопределенности входных термодинамических и аналитических данных.	Частичное приложение к узкоспециализированным задачам	Выполняется
8. Обнаружение скрытой несогласованности входной термодинамической информации.	Не обнаруживает	Обнаруживает
9. Наличие надежного и безотказного алгоритма расчета химических равновесий в многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных мультисистемах с различным типом равновесия по независимым параметрам состояния и с учетом введения дополнительных ограничений на искомые мольные количества зависимых компонентов, а также обеспечивающего решение задач с сильным отклонением от идеальности и возможностью расслоения твердых и жидких растворов, включая силикатные расплавы.	Такого алгоритма нет	Этим требованиям соответствует алгоритм метода внутренних точек в модификации И. И. Дикина
10. Программные средства с достаточным уровнем универсальности.	Специализированы под отдельные классы задач	Выполняется с помощью «Селектора»

6.7. Моделирование гидрогеологических процессов методом минимизации энергии Гиббса

Основные понятия и термины химической термодинамики

Система – совокупность материальных тел, имеющих границу раздела с внешней средой. Совокупность всех свойств системы называется ее *состоянием*. Те свойства, которые могут быть однозначно выражены через функции температуры, давления и концентрации веществ в системе, называются *термодинамическими свойствами*. Эти свойства взаимосвязаны, и при изменении одного из них одновременно будут изменяться и другие свойства системы. Для полного описания состояния системы достаточно знать некоторое наименьшее число термодинамических свойств, которые можно рассматривать как внутренние параметры системы.

Параметры – величины, при помощи которых можно однозначно описать состояние системы. Разделяются на *экстенсивные* (обладают свойством аддитивности) и *интенсивные* (не зависят от числа частиц или массы). Основными параметрами системы принято считать температуру, давление, плотность, концентрацию, объем. Внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие обычно рассматриваются как функции основных параметров. Исходя из характера взаимодействия термодинамических систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные.

Открытая система может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом, в *закрытой* системе обмен веществом отсутствует, а *изолированная* система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Существуют также и *частично закрытые системы*, в которых присутствует обмен с окружающей средой энергией и некоторыми из независимых компонентов.

Фаза – совокупность всех частей системы, одинаковых по составу и всем свойствам, отделенная от других частей системы некоторой поверхностью (примеры: водный раствор, смесь газов, твердый раствор и т. п.). По количеству фаз в системе можно выделить системы *гомогенные* (одна фаза) и *гетерогенные* (несколько фаз). При наличии в системе одного вещества в различных агрегатных состояниях (*лед – пар – вода*), такая система будет называться *гетероагрегатной*.

Термодинамическая мультисистема – конечная совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом в некоторой ограниченной области изменения температур, давления и химического состава системы.

Мегасистема – химически взаимодействующие природные и геотехногенные системы (*резервуары – мультисистемы*), связанные между собой прямыми, обратными и сквозными потоками вещества и энергии.

Независимые компоненты (стехиометрические единицы) – элементы, окислы или сложные соединения, из которых могут быть получены составы всех компонентов и фаз системы путем их линейной комбинации с положительными коэффициентами.

Зависимые компоненты – формы существования химических элементов в фазах. Другими словами, это индивидуальные вещества, достаточные для описания всех фаз системы, находящейся в равновесном состоянии.

Для корректного построения модели важно четко определить независимые параметры состояния (факторы равновесия по Д. С. Коржинскому), поскольку именно они определяют условия равновесия системы. По набору факторов выделяются 4 типа систем, равновесие в которых определяется минимальными значениями следующих термодинамических потенциалов:

$G(T, P)$ – свободная энергия Гиббса;

$A(T, V)$ – свободна энергия Гельмгольца;

$U(S, V)$ – внутренняя энергия в изохорических условиях;

$H(S, P)$ – энтальпия.

К этим потенциалам добавляют еще $-S(H, P)$ – энтропию со знаком минус в изобарных условиях, и энтропию со знаком минус $-S(U, V)$ в изохорических условиях. С помощью перечисленных потенциалов можно моделировать основные типы равновесных состояний, реализуемых как в природных, так и в техногенных системах.

Для моделирования гипергенных, гидротермальных, метаморфических и магматических процессов используется потенциал $G(T, P)$, так как факторами равновесия в этих процессах являются температура и давление.

Методология моделирования гидрогеохимических процессов. Методологической основой моделирования геохимических явле-

ний является положение о существовании частичных и локальных равновесий. *Термодинамическое равновесие* – это предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, т. е. в каждой точке системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие, отсутствуют потоки вещества (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца).

Понятие *частичного равновесия* означает, что в неравновесной системе, характеризующейся множеством химических реакций, может выполняться химическое равновесие для одной или нескольких реакций. Другими словами, данная реакция при частичном равновесии приближается к равновесному состоянию быстрее, чем изменяются внешние параметры. Локальное равновесие устанавливается тогда, когда фазы, находящиеся в контакте, обратимо взаимодействуют между собой.

В целом система *водный раствор – замещаемая порода* неравновесна, однако принцип локального равновесия в отношении водного раствора, растворенных в нем компонентов и выпадающих из него минералов, выполняется. То есть неравновесную в целом геохимическую систему часто можно разделить на ряд пространственных участков, для которых в данный момент времени выполняются условия химического равновесия. Важнейшим фактором, позволяющим неравновесной гидрогеохимической системе приблизиться к состоянию химического равновесия, является скорость движения подземных вод. Если в частной закрытой гетерогенной системе отсутствует движение воды, то равновесное состояние – обязательное конечное состояние этой системы. В реальных гидрогеохимических системах, в которых вода движется, приближение к равновесному состоянию будет определяться соотношением скоростей химических реакций, приближающих систему к равновесию, со скоростью движения подземных вод, регулирующей возникновение и сохранение градиента химического потенциала в системе.

Вероятность существования частичных и локальных равновесий различна в гомогенных и гетерогенных системах. Гомогенные водные системы приходят к химическому равновесию при изменении внешних условий достаточно быстро. Так, растворенные фор-

мы углекислоты приближаются к равновесному состоянию практически мгновенно. Более сложными являются гетерогенные системы с межфазовыми взаимодействиями, в частности, системы *порода – вода*. Кора выветривания – пример приближения к равновесному состоянию. В этой системе (порода – вода) водный раствор и первичные минералы породы неравновесны, но одновременно существует равновесие между раствором и вторичными образованиями, развивающимися по первичным минералам. Из раствора, неравновесного к первичным минералам породы, в определенный момент времени образуются те минералы, с которыми водный раствор равновесен. Этот процесс длится до тех пор, пока во всей системе не установится полное равновесие.

Подземные воды – сложная многокомпонентная система, химические элементы в ней находятся преимущественно не в виде простых катионов и анионов, а в виде сложных ассоциированных соединений, имеющих различную устойчивость. Известно, что растворимость твердой фазы возрастает пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в растворе. Таким образом, чем более устойчиво комплексное соединение в растворе, тем более интенсивно переходит компонент из твердой фазы в раствор.

Исходные данные для построения модели. Построение термодинамической модели начинается с создания качественной геолого-геохимической модели, в которой присутствуют не только теоретические представления о процессе, но и конкретные природные и экспериментальные данные. Следующим этапом является создание физико-химической и математической моделей. Физико-химическая модель отражает взаимосвязи компонентов геологической модели с помощью термодинамических соотношений, динамики тепло- и массопереноса, кинетики химических взаимодействий. Основным элементом физико-химической модели являются гидродинамические условия, которые определяют физико-химическую эволюцию гидрогеохимических систем. Математическая модель количественно описывает физико-химическую модель с помощью системы уравнений (условия минимальности термодинамического потенциала, уравнения тепло- и массопереноса) и включает в себя методы и алгоритмы расчета равновесия.

Исходной информацией для расчета равновесного состояния гидрогеохимической системы являются:

- набор зависимых компонентов системы (минералы, газы, частицы водного раствора с соответствующими им термодинамическими параметрами);
- химические составы пород и первичного раствора (т. е. набор независимых компонентов системы или химических элементов);
- структура и число резервуаров, описывающих мегасистему;
- сценарий взаимодействия, описывающий последовательность и количество порций вещества, которыми обмениваются между собой реакторы системы.

Химический состав системы выражается через стехиометрические единицы (независимые компоненты), обычно выраженные в мольных концентрациях химического элемента. Если система открыта, то количество «подвижного» компонента определяется как начальное его содержание в системе.

Список зависимых компонентов представляет собой все формы соединений независимых компонентов, потенциально существующих в том диапазоне температур и давлений, в котором проводится моделирование. Для расчетов необходимо знать термодинамические свойства химических веществ, принимающих участие в модели. К термодинамическим свойствам относятся энергия Гиббса (G), энтальпия (H), энтропия (S), теплоемкость при постоянном давлении (C_p), теплоемкость, объем (V), коэффициент термического расширения (α), коэффициент барического сжатия (β). Сведения о термодинамических свойствах элементов могут быть получены в результате колориметрических измерений, экспериментальных исследований равновесий, измерением электро-движущих сил гальванических элементов, термохимическими расчетами, расчетами на основе экспериментальных спектроскопических данных и расчетами на основе полуэмпирических закономерностей или из стандартных баз термодинамических данных (Helgeson, 1970; Berman, Brown, 1985).

В итоге для каждой из систем-резервуаров можно получить равновесные составы раствора и твердых фаз, образующиеся при достижении равновесия (включая молярную концентрацию для каждого компонента раствора, мольные количества, весовые и объемные проценты для газов и минералов); а также pH, ионную

силу, отношение порода/вода и т. п. Таким образом, зная состав втекающего раствора, есть возможность количественно воссоздать процесс преобразования минеральных компонентов в системах необратимого взаимодействия *вода – горные породы*, предсказать характер изменения состава растворов, исходя из возможных сценариев взаимодействия или смешения.

Вопросы к главе 6

1. Задачи физико-химического моделирования
2. Понятие «комплекс» в физико-химическом моделировании
3. Лиганды и их свойства.
4. Растворимость минералов.
5. Строение природных растворов.
6. Понятие «сольватация».
7. Термодинамическая система.
8. Значение термодинамики в физико-химическом моделировании.
9. Проблемы физико-химического моделирования.
10. Равновесные и неравновесные системы.
11. Влияние химического состава природных вод на минеральное вещество.
12. Основатели термодинамического моделирования.
13. Минимизация свободной энергии при расчетах.
14. Основные понятия и термины химической термодинамики.
15. Исходная информация для построения модели.
16. Термодинамические свойства химических веществ.

Литература

Агалаков С. Е. Газовые гидраты в туронских отложениях на севере Западной Сибири // Геология нефти и газа. – 1997. – № 3. – С. 56.

Белослудов В. Р. Теоретические модели клатратообразования / В. Р. Белослудов, Ю. А. Дядин, М. Ю. Лаврентьев. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1999. – 129 с.

Брагин Ю. И. Нефтегазопромысловая геология и гидрогеология залежей углеводородов. Понятия, определения, термины : учеб. пособие для вузов / Ю. И. Брагин, С. Б. Вагин, И. С. Гутман, И. П. Чоловский. – М. : Недра-Бизнесцентр, 2004. – 399 с.

Бык С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. – М. : Недра, 1980. – 296 с.

Верещагин Г. Ю. Газы, выделяющиеся со дна Байкала и на его побережье // Природные газы СССР. – Л., 1933. – Вып. 27. – С. 21–40.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана / А. П. Виноградов. – М. : Наука, 1967. – 215 с.

Воды нефтяных и газовых месторождений СССР : справочник / под ред. Л. М. Зорькина. – М. : Недра, 1989. – 382 с.

Всеволожский В. А. Подземный сток и водный баланс платформенных структур / В. А. Всеволожский. – М. : Недра, 1983. – С. 167.

Гаррелс Р. М. Эволюция осадочных пород / Р. М. Гаррелс, Ф. Т. Макензи. – М. : Мир, 1971. – 272 с.

Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. В 5 т. Т. 1: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В. А. Алексеев [и др.] ; отв. ред. тома С. Л. Шварцев ; ОИГГМ СО РАН [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.

Голубев В. А. Геотермический прогноз глубин нижней границы газогидратного слоя в донных отложениях озера Байкал // Докл. РАН. – 1997. – Т. 352, № 5. – С. 652–655.

Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В. В. Гордеев. – М. : Наука, 1983. С. 160.

Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А. Г. Гройсман. – Новосибирск : Наука, 1985. – 93 с.

Джамалов Р. Г. Дешифрирование аэро- и космических снимков при изучении подземного стока / Р. Г. Джамалов, И. С. Зекцер, Ю. Л. Объедков // Разведка и охрана недр. – 1977. – № 1. – С. 42–52.

Джамалов Р. Г. Об оценке выноса химических элементов с подземным стоком в мировой океан / Р. Г. Джамалов, Т. И. Сафронова // Разведка и охрана недр. – 2002. – № 6. – С. 680–686.

Зверев В. П. Подземные воды земной коры и геологические процессы / В. П. Зверев. – М. : Научный мир, 2006. – 256 с.

Зекцер И. С. Подземный водообмен суши и моря / И. С. Зекцер, Р. Г. Джамалов, А. В. Месхетели. – Л. : Гидрометеоздат, 1984. – С. 207.

Истомин В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сброса и промысловой обработки газа и нефти / В. А. Истомин. – М. : ВНИИГаз, 1990. – 214 с.

Истомин В. А. Физико-химические исследования газовых гидратов: проблемы и перспективы / В. А. Истомин. – М. : ИРЦ ГАЗПРОМ, 2000. – 71 с.

Истомин В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. – М. : Недра, 1992. – 236 с.

Истомин В. А. Исследование газовых гидратов в России / В. А. Истомин, В. С. Якушев // Газовая промышленность. – 2001. – № 6. – С. 49–54.

Истомин В. А. Основные направления и результаты исследования газовых гидратов во ВНИИГАЗ / В. А. Истомин, В. С. Якушев // Наука о природном газе. Настоящее и будущее : сб. – М. : ГАЗПРОМ, ВНИИГАЗ, 1998. – С. 198–213.

Карпов И. К. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ / И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников. – М. : Недра, 1976. – 255 с.

Карцев А. А. Нефтегазовая гидрогеология : учебник для вузов / А. А. Карцев, С. Б. Вагин, В. П. Шугрин. – М. : Недра, 1992. – 208 с.

Климентов П. П. Общая гидрогеология / П. П. Климентов, Г. Я. Богданов. – М. : Недра, 1977. – 357 с.

Корж В. Д. Геохимия элементного состава гидросферы / В. Д. Корж. – М. : Наука, 1991. – 244 с.

Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности / Д. С. Коржинский. – М. : Наука, 1969. – 108 с.

Крайнов С. Р. Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США // Геохимия. – 1993. – № 5. – С. 685–695.

Крайнов С. Р. Геохимия подземных вод / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.

Крайнов С. Р. Основы геохимии подземных вод / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М. : Наука, 1980. – 286 с.

Кузнецов Ф. А. Газовые гидраты – неисчерпаемый источник углеводородного сырья / Ф. А. Кузнецов, Ю. А. Дядин, Т. В. Родионова // Рос. химический журнал. – 1997. – № 6. – С. 28–34.

Кузнецов Ф. А. Газовые гидраты: Исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф. А. Кузнецов, В. А. Исто-

мин, Т. В. Родионова // Рос. химический журнал. – 2003. – Т. XLII, № 3. – С. 5–18.

Летников Ф. А. Глубинная дегазация в геологической истории Земли // Дегазация Земли и геотектоника : сб. – М. : Наука, 1985. – С. 5–6.

Летников Ф. А. Флюидный режим земной коры и верхней мантии / Ф. А. Летников, И. К. Карпов, А. И. Киселев, Б. О. Шкандрий. – М. : Наука, 1977. – 216 с.

Ломоносова А. М. О газах, выделяющихся со дна Байкала / А. М. Ломоносова, А. Л. Чекановский // Тр. ВСОРГО. – Иркутск, 1997. – № 1. – С. 137–145.

Львович М. И. Мировые водные ресурсы и их будущее / М. И. Львович. – М. : Наука, 1974. – 448 с.

Макаренко Ф. А. О подземной химической денудации на территории СССР / Ф. А. Макаренко, В. П. Зверев // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 192, № 2. – С. 424.

Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Ю. Ф. Макогон. – М. : Недра, 1985. – 232 с.

Макогон Ю. Ф. Природные гидраты: открытие и перспективы // Газовая промышленность. – 2001. – № 5. – С. 10–16.

Макогон Ю. Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы // Рос. химический журнал. – 2003. – Т. XLVII, № 3. – С. 70–79.

Маленко Э. В. Исследование условий образования и разрушения гидратов природного газа и изучение ингибирующего влияния неэлектролитов : канд. дис. / Э. В. Маленко. – Гурьев, Казахская ССР, 1979. – 24 с.

Маракушев А. А. Термодинамические модели флюидного режима Земли / А. А. Маракушев, Л. Л. Перчук // Очерки физико-химической петрологии. – М. : Наука, 1979. – С. 102–120.

Монин А. С. История Земли / А. С. Монин. – Л. : Наука, Ленинград. отд-ние, 1978. – 228 с.

Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология / Е. В. Пиннекер [и др.]. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1980. – 231 с.

Подземный сток на территории СССР. – М. : Изд-во МГУ, 1984. – 303 с.

Подземный сток на территории СССР / под ред. Б. И. Куделина. – М. : Изд-во МГУ, 1966.

Подземный сток Центральной и Восточной Европы. – М. : ВСЕГИНГЕО, 1982. – 288 с.

Поляк Б. Г. Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры / Б. Г. Поляк. – М. : Наука, 1988. – 192 с.

Попов В. Г. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере / В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов, И. Н. Тугуши. – Уфа, 1992. – 288 с.

Посохов Е. В. Происхождение содовых вод в природе / Е. В. Посохов. – Л. : Гидрометеоздат, 1969.

Квазиморфное состояние метаногидрата / А. Ю. Прохоров [и др.] // Журнал структурной химии. – 1998. – Т. 39, № 1. – С. 86–91.

Сорохтин О. Г. Глобальная эволюция Земли / О. Г. Сорохтин. – М. : Наука, 1974. – 182 с.

Тепловой режим недр СССР // Тр. ГИН АН СССР. – М. : Наука, 1970. – Вып. 218. – 224 с.

Тимофеев П. П. Гидросфера и эволюция Земли / П. П. Тимофеев, В. И. Холодов, В. П. Зверев // Изв. АН СССР, сер. Геол. – 1988. – № 6. – С. 3–19.

Природные изотопы гидросферы / В. И. Ферронский [и др.]. – М. : Недра, 1975. – 278 с.

Прогнозная оценка запасов метана в газовых гидратах озера Байкал / О. М. Хлыстов [и др.] // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований : сб. избр. тр. науч.-тех. конф. – 2002. – Вып. 2. – С. 71–79.

Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев. – М. : Недра, 1999. – С. – 366.

Язвин Л. С. Изменение ресурсов подземных вод под влиянием техногенной деятельности / Л. С. Язвин, И. С. Зекцер // Вод. ресурсы. – 1996. – Т. 23, № 5. – С. 517–523.

Barton R. Equilibrium in ore deposition / R. Barton, P. Bethke, P. Toumin // Miner. Soc. Amer. Spec. Pap. – 1963. – N 1. – P. 171–185.

Carroll J. Natural gas hydrates. A guide for engineers / J. Carroll. – Butterworth-Heinemann, 2002. – 288 p.

Frost E. M. Natural gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines / E. M. Frost, M. N. Deaton. – N. Y. : Bur. Mines, 1946. – 219 p.

Helgeson H. C. Solution chemistry and metamorphism // Researches in Geochemistry. – N. Y. : John Wiley, 1967. – V. II. – P. 362–404.

Max M. D. Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environment / M. D. Max. – Springer-Verlag, 2003. – 428 p.

A comparison of computerized chemical modes for equilibrium calculations in aqueous systems / P. K. Nordstrom [et al.] // Thermodynamics of aqueous systems I. – 1979. – A. C. S. Symposium Series 93. – P. 857–892.

Rubey W. W. Geologic history of sea water: An attempt to state the problem // Bull. Geol. Soc. Amer. – 1951. – V. 62, N 9. – P. 1111–1148.

Sloan E. D., Jr. Clathrate hydrates of natural gases / E. D. Sloan. – Second ed. – N. Y. : Marcel Dekker Inc., 1997. – 705 p.

Учебное издание

Бычинский Валерий Алексеевич
Коновалова Наталья Геннадьевна

ГИДРОГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие

Часть 1

ISBN 978-5-9624-0316-8

Редактор *Г. А. Никифорова*
Компьютерная верстка *И. В. Карташова-Никитина*

Темплан 2008. Поз. 83.

Подписано в печать 27.11.2008. Формат 60х90 1/16.
Печать трафаретная. Уч.-изд. л. 10,8. Усл. печ. л. 12,9
Тираж 100 экз. Заказ 121.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского государственного университета
664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 36