Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т. 103

УДК 551.49

К ГИДРОГЕОХИМИИ УЛЬТРАЩЕЛОЧНЫХ ВОД

А.И.КОРОТКОВ, А.Ф.САЛЬМАН

Концентрация в природных водах гидроксил-иона является одним из главных параметров, регулирующих большинство природных гидрогеохимических систем; поэтому естественен интерес к ультращелочным водам, в которых pH достигает максимума. Поскольку чаще всего величина pH отражает состояние карбонатной системы, к таким водам обычно относят те, в которых в значительном количестве (больше 50 % от суммы продуктов диссоциации угольной кислоты) появляется карбонат-ион, т.е. воды с pH > 10,3 [8]. Близкое значение (около 10,5) имеет pH насыщенных растворов соды, находящихся в равновесии с углекислым газом воздуха; соответственно и pH природных вод относительно редко превышает эту величину [3].

Наиболее известным типом ультращелочных вод являются гидрокарбонатные натриевые; редко это могут быть воды содовых озер, чаще - щелочных азотных (иногда углекислых) терм. В последние годы появились материалы по ультращелочным водам, связанным с некоторыми щелочными массивами Кольского полуострова. С.Р.Крайнов [6] опубликовал данные об уникальных по своему химическому составу водах горных выработок Ловозерского массива щелочных пород с минерализацией до 55-65 г/л, содержанием фтора и кремнезема до 10-15 и 10-13 г/л соответственно, pH до 12. Повышенные содержания фтора в этих водах связаны с растворением небольших линз виллиомита (NaF); на стенках выработок на участках высачиваний ультращелочных вод образуются содовые сталактиты. Фтор удерживается в этих водах благодаря полному отсутствию кальция. Заметим, что если повышение щелочности пресных грунтовых вод характерно для многих щелочных массивов (признак, который может использоваться при картировании этих пород в закрытых районах), то формирование в этих массивах ультращелочных соленых вод и рассолов - явление редкое; на Кольском полуострове оно характерно только для Хибинского и Ловозерского массивов.

Следовательно, ключ к появлению таких вод следует искать в геологической специфике, присущей именно этим массивам. Ею, на наш взгляд, является их неожиданно высокая газоносность. И.А.Петерсилье [9], специально занимавшийся изучением этой проблемы, подвергал анализу газы, содержащиеся в свободном или слабо сорбированном состоянии путем откачки без измельчения пород при подогреве до 80-85 °С. Его исследования показали, что максимальное содержание газов (до 230 $см^3$ на 1 кг породы) характерно для ийолит-уртитов, хибинитов и других щелочных пород, одним из главных породообразующих минералов которых является нефелин.

Таблица 1

Результаты опробования щелочных вод Хибинского щелочного массива (по А.П.Савицкому, 1982 г.)

Участок, скважина	Глубина опробования, м	$Na^+ + K^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	pH	Сухой остаток, г/л
Ньорк-пахк											
1711	250	21,1 85,1	2,8 13,9	0,12 1,0	39,6 62,4	–	3,19 4,0	4,53 9,9	4,6 23,7	8,2	0,07
	500	18,8 84,9	2,6 14,0	0,12 1,1	36,0 54,8	–	3,19 9,7	4,11 9,7	4,5 25,8	7,9	0,06
	750	89,9 95,9	2,4 3,8	0,12 0,3	111,6 57,3	15,0 15,6	4,26 3,8	7,82 5,1	10,8 18,2	9,5	0,18
	875	1325 99,8	2,2 0,2	0,49 –	195,2 5,5	1560 90,1	27,7 1,4	3,7 0,1	32 2,9	11,4	3,0
1709	250	17,7 79,8	3,6 19,1	0,12 1,1	36,0 61,7	–	4,26 12,8	3,7 8,5	3,0 17,0	7,8	0,06
	500	160,1 97,9	2,8 2,0	0,12 0,1	103,7 23,7	124,8 58,5	14,9 6,0	7,41 2,1	13 9,7	10,6	0,40
	750	384,8 99,2	2,4 0,8	0,12 –	73,2 7,9	375,0 70,8	28,4 5,4	7,0 1,0	42 14,9	11,2	0,91
	1000	1917 99,8	3,4 0,2	0,12 –	207,4 4,2	2220 88,2	63,2 2,2	7,41 0,2	80 5,2	11,5	4,4
	1200	4501 99,9	3,6 0,1	0,12 –	549,0 5,0	5100 83,0	575,1 9,3	22,9 0,3	80 2,4	11,6	11,0
Эвес-логчорр											
1319	1200-1450	6806 100,0	1,2 –	0,12 –	518,5 2,9	8490 95,6	8,88 0,1	203,7 1,4	–	11,8	16,0

Примечание. В числителе – в миллиграммах на литр, в знаменателе – в эквивалент-процентах.

Таблица 2

Химический состав подземных вод источников по левому берегу р.Ярмук [14]

Проба	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	OH^-	NO_3^-	pH	Сумма, г/л
А	60 7,6	20 1,5	610 89,2	7,3 1,7	–	451 28,8	395 71,2	–	12,5	1,5
Б	56 7,5	21 1,7	590 90,7	0,006 –	75 6,4	260 16,5	417 74,9	44 2,2	12,3	1,5

Примечание. Проба А выполнена в лаборатории природных ресурсов Иордании; проба Б – в лаборатории геологических исследований в США (хранилась в стеклянной бутылке с 15 января до 1 февраля 1979 г.); в числителе – в миллиграммах на литр, в знаменателе – в эквивалент-процентах.

Химический состав газов для отдельных участков различен: в неизмененных породах преобладал метан (с примесью тяжелых углеводородов), в образцах измененной породы (появление серицита, гидрослюд, натролита) углеводороды сменялись оксидами углерода. Так, в пятнистых апатито-нефелиновых породах гор Ньоркпахк и Суолуайв среднее содержание газов следующее, % по объему: CH_4 29,08; CO 32,65; H_2 21,44; CO_2 16,83. Вопрос о причине высокой газоносности пород Ловозерского и Хибинского массивов является спорным. И.А.Петерсилье считает образование углеводородов результатом неорганического синтеза в процессе формирования интрузий, а оксидов углерода – более поздних поствулканических изменений. Некоторые исследователи полагают, что газы поступают из вмещающих органосодержащих толщ протерозоя. Независимо от источника поступления газов, можно предполагать, что именно эта особенность является причиной содообразования и формирования ультращелочных вод. Результатом этих процессов является образование вторичных минералов группы соды (термонатрит, нахколит, натрон, трона) и глинистых минералов групп гидрослюды, галлуазита, монтмориллонита [2, 5]. Так, образование соды и минералов группы галлуазиты можно, видимо, представить в виде упрощенной схемы: $4NaAlSiO_4 + n\,H_2O + 2CO_2 \longrightarrow 4Na^+ + 2CO_3^{2-} + Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot (n-4)H_2O$.

Важной особенностью ультращелочных вод описываемых массивов является их распространение на больших глубинах, подтверждающее, что углекислота, необходимая для их формирования, поступает снизу, из глубоких частей массива. Об этом свидетельствует гидрогеохимическая зональность, обнаруженная на участке горы Ньоркпахк (табл.I): до глубины 750-800 м здесь распространены пресные фторидно-гидрокарбонатные щелочные воды с pH не более 10,6; глубже появляются ультращелочные карбонатные соленые воды.

До последнего времени предполагалось, что гидрокарбонатные натриевые воды являются единственным природным типом ультращелочных вод. Сравнительно недавно [14] был обнаружен новый чрезвычайно интересный тип ультращелочных вод – гидроксидные кальциевые (табл.2). Эти воды были встречены на территории Иордании в источниках по левому берегу нижнего течения р.Ярмук впадающей в р.Иордан в 8 км ниже ее истечения из проточного Тивериадского озера. Район расположен в крайней северной части Африкано-Аравийского рифтового пояса (Левантийская зона разломов), в области Красноморско-Аравийской зоны постплатформенной активизации и отличается сложным геологическим строением [7]. Крупные субмеридиональные разломы пересекают как породы архейско-протерозойского кристаллического фундамента, так и палеозойские, мезозойские и кайнозойские породы осадочного чехла мощностью в несколько километров, вдоль рифтовой зоны развиты крупные грабены с амплитудой опускания отдельных блоков, равной также нескольким километрам; на площади грабенов образовались глубочайшие впадины Мертвого моря (абсолютная отметка дна от -750 до -800 м, поверхность воды -392 м) и Тивериадского озера (абсолютная отметка на поверхности воды -209 м); в районе широко развиты базальтовые покровы неогенового и четвертичного возраста (вплоть до голоцена); возраст самых молодых эффузивов около 4 тыс.лет [1]. Непосред-

ственно на участке, где обнаружены источники, развиты верхнемеловые (маастрихтовне) битуминозные мергели и палеоцен-плиоценовые мела и кремнистые слои, смятые в пологую антиклиналь. Осадочные породы перекрыты базальтовыми потоками плейстоценового возраста. Район характеризуется жарким климатом. Среднегодовая температура около 20 °С.

В районе развиты два горизонта подземных вод. К верхней разрушенной зоне битуминозных мергелей и мелов приурочен горизонт ультращелочных вод с температурой воды 16,5-19,1 °С, т.е. ниже среднегодовой. Глубже, в битуминозных мергелях и более глубоких слоях, скважинами вскрыт слабоводообильный водоносный горизонт нормальных гидрокарбонатных кальциевых вод с температурой воды 27-28 °С. Снижение температуры воды верхнего горизонта связано с тем, что его питание осуществляется только за счет зимних, относительно холодных дождей [14]. Инфильтрационное происхождение воды подтверждается и ее изотопным составом ($\delta\,^{18}O = -4{,}36$ ‰, $\delta D = -22{,}7$ ‰)[x], т.е. отвечает уравнению $\delta D = 8\delta\,^{18}O + 10$, полученному для водоносных горизонтов сходного по природным условиям Анатолийского полуострова [10].

Один из возможных вариантов формирования рассмотренных уникальных по своему химическому составу вод связан с процессами температурного разложения карбоната кальция [14]. Обсудим возможность реализации таких процессов в условиях рассматриваемого района.

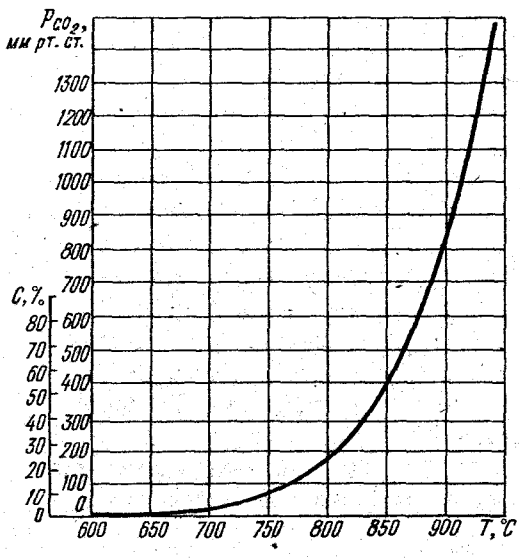
Термическая диссоциация карбонатов протекает по реакции

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 - 42{,}6 \text{ ккал.}$$

При этом на каждый килограмм получаемой CaO затрачивается 759,3 ккал [4]. Поскольку оксид и карбонат кальция находятся в твердом состоянии, константа равновесия этой реакции будет определяться только парциальным давлением углекислоты: $K_P = p\,CO_2$. При постоянном удалении углекислого газа диссоциация карбоната кальция начинается при температуре около 600 °С; при приближении к 900 °С давление достигает 0,1 МПа и далее соответственно с ростом парциального давления температура быстро увеличивается (см. рисунок). Таким образом, главным условием формирования оксида кальция является отвод образующегося углекислого газа. По-видимому, широкое распространение процессов образования оксида кальция при глубинном термальном метаморфизме карбонатных пород тормозится именно отсутствием этого условия.

В описываемом районе термическое разложение карбонатных пород могло происходить при соприкосновении жидкой базальтовой лавы молодых излияний с известняками и мергелями. Температура жидкой лавы достигает, как известно, 900-1200 °С, т.е. приблизительно соответствует создаваемой в печах для обжига карбонатных пород. Обнаруженные в „пятнистой зоне" битуминозных мергелей и в известняковых включениях в базальтах высокотемпературные минералы томазит $[CaCO_3 \cdot SiO_3 \cdot SO_4 \cdot 14{,}5H_2O]$, эттрингит $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 25H_2O]$

[x] Относительно стандарта SMOW.



Зависимость парциального давления CO_2 от температуры при разложении $CaCO_3$ [4]
P_{CO_2} – парциальное давление; C – содержание CO_2 в газе

и портландит $[Ca(OH)_2]$ являются показателями того, что карбонатные породы претерпели термическую переработку с последующей гидратацией вновь образованных минералов. В породе обнаружены также кристаллы гипса и доломита. Известно, что базальтовая лава застывает в течение нескольких суток; мощность зоны активных изменений пород непосредственно на контакте с базальтами не превышает нескольких метров. Для того чтобы процессы вторичного минералообразования захватили значительную часть массива горных пород, необходим длительный процесс переработки вещества битуминозных сланцев, который мог быть обеспечен возгоранием их органической составляющей, в результате чего, по-видимому, и образовалась "пятнистая зона", широко распространенная в битуминозных мергелях района [I4].

Процессы природного возгорания битуминозных карбонатно-глинистых пород известны и для других районов; достаточно вспомнить контролируемую тектоникой интересную тепловую аномалию горы Янган-Тау в северо-восточной Башкирии, описанную еще в конце XVIII в. П.С.Палласом, с температурой горных пород 378 °С на глубине 80 м [I2, I3]. Максимальные температуры, которые могли быть достигнуты при возгорании керогена битуминозных мергелей, составляют около I000 °С [II], т.е. достаточны для появления оксида кальция при условии отвода из очага горения углекислого газа, что для приповерхностной зоны вполне реально.

Второй стадией формирования гидрооксидных кальциевых вод является гидратация и гидролиз образовавшихся высокотемпературных минералов. Конечно, самым привлекательным процессом является гидратация оксида кальция $CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 15{,}5$ ккал (гашение извести) и последующее растворение образовавшегося гидрооксида кальция. Возможно ли в природных условиях протекание подобного процесса? Процесс гидратации извести заключается в растворении оксида кальция и образовании насыщенного относительно CaO, но пересыщенного относительно $Ca(OH)_2$ раствора, из которого и кристаллизуется портландит. Процесс этот даже в условиях гашения размолотой извести протекает медленно: при недостатке воды на отдельных участках образуется корка гидрооксида кальция, затрудняющая проникновение воды. В природных условиях это, по-видимому, еще более длительный и сложный про-

с. Большое значение имеет низкая растворимость гидрооксида кальция, ественно снижающаяся с повышением температуры (табл.3); в момент его образования портландит – слабо растворимый минерал, но и после ного остывания очагов его формирования растворимость портландита не вышает I,I–I,3 г/кг, т.е. ниже, чем, например, гипса.

Таблица 3

Концентрация насыщения $C_н$ $Ca(OH)_2$ в воде при различных температурах T, г на 1000 г воды [4]

T, °С	$C_н$	T, °С	$C_н$	T, °С	$C_н$
0	1,30	60,8	0,818	115	0,380
15	1,22	81,7	0,657	150	0,247
25	1,13	90	0,591	190	0,084
40	1,00	99	0,523	200	0,050
50	0,917	120	0,400	250	0,037

Поскольку исходным материалом являлись не известняки, а мергели, оцессы термической переработки протекали сложнее и сопровождались обра-ванием вторичных высокотемпературных силикатов кальция (похожие процес-протекают при производстве портландцемента). Заметим, однако, что гид-лиз этих минералов также сопровождается повышением pH среды. Химический став воды источников по р.Ярмук суммирует процессы растворения портлан-та (до полного насыщения) и гипса и в меньшей степени гидролиза силика-в. Если учесть относительную "молодость" появления высокотемпературных нералов и жаркий сухой климат района, при котором процесс промывания ещающих пород протекает медленно, возможность формирования гидрооксид-х кальциевых вод как связанных с процессами выщелачивания экзотических нералов представляется реальной. Менее вероятна разгрузка сформировав-хся ранее ультращелочных вод: вряд ли они были бы насыщенными по $Ca(OH)_2$ вряд ли имели бы пониженную температуру. К удивительным гидрогеохимиче-им проявлениям Африкано-Аравийского рифтового пояса – азотным щелочным рмам, рассольным содовым озерам, субмаринным металлоносным термальным ссолам впадин Красного моря, хлор-кальциевому Мертвому морю добавляется, ким образом, еще одна диковина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Апродов В.А. Вулканы. М., Мысль, 1982.

2. Афанасьев А.П. Фанерозойские коры выветривания Балтийского щита. Л., Наука, 1977.

3. Баас Беккинг Л.Г.М., Каплан И.Р., Мур Д. Пределы колебаний pH и окисли-льно-восстановительных потенциалов природных сред. – В кн.: Геохимия литогенеза. М., ностр. лит., 1963.

4. Бутт Ю.М., Окороков С.Д., Сычев М.М., Тимашев В.В. Технология вяжущих ществ. М., Высшая школа, 1965.

5. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в йолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1962.

6. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., Недра, 1973.

7. Милановский Е.Е. Рифтовые зоны континентов. М., Недра, 1976.

8. Павлов А.Н., Шемякин В.Н. Опыт геохимической классификации природных вод. - Геохимия, 1967, № 2.

9. Петерсилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.-Л., Наука, 1964.

10. Природные изотопы гидросферы / Под ред. В.И.Ферронского. М., Недра, 1975.

11. Силин-Бекчурин А.И., Богородицкий К.Ф., Кононов В.И. Роль подземных вод и других природных факторов в процессе подземной газификации углей. - Тр. лаборатории гидрогеол. проблем. М., Изд-во АН СССР, 1960. Т. 23.

12. Фаттахуддинов С.Г., Конюхов А.И., Корчагина Ю.И., Акбашев Р.С. Генезис термальных явлений горы Янган-Тау. - В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и генезиса полезных ископаемых Южного Урала. Уфа, изд. БФ АН СССР, 1982.

13. Штильмарк В.В. Экзогенная термальная аномалия горы Янган-Тау в западном Приуралье. - В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.

14. Barnes J., Presser T.S., Sainès M., and oth. - Chemical Geology, 1982, v.35.