

УДК 550.461

ГЕОХИМИЯ

С. И. ПАХОМОВ, И. Г. КИССИН

К ГИДРОГЕОХИМИИ МАГНИЯ В ГЛУБОКИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 28 III 1972)

Ранее нами были установлены пути метаморфизации морской воды при взаимодействии с горными породами в условиях повышенных температур (¹). Одной из особенностей такой метаморфизации является уменьшение содержания магния по мере роста температуры. При взаимодействии искусственно приготовленной морской воды с различными бескарбонатными породами * содержание магния в растворе с повышением температуры от 20 до 200° уменьшалось на 30—258 мг/л. В опытах с известняком и другими породами, содержащими карбонат кальция, концентрация магния в указанном температурном интервале сокращалась на 794—1090 мг/л.

Последующие эксперименты были проведены по ранее принятой методике с раствором, соответствующим концентрированной морской воде с минерализацией 105 г/л, которая в 3 раза выше минерализации морской воды. При такой концентрации выпадение солей еще не происходит. Состав исходного раствора определяется формулой $M 105 \frac{Cl 90 SO_4 10}{Na 77 Mg 49 Ca 4}$.

При взаимодействии раствора с известняком и монтмориллопитовым мергелем содержание ионов магния, кальция и сульфата существенно изменялось с ростом температуры (см. табл. 1), а изменение концентрации

Таблица 1

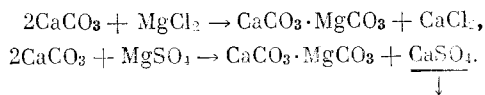
Изменение содержания ионов магния, кальция и сульфатов в растворе (мг/л) в результате взаимодействия с породами при различных температурах

	Mg ²⁺				Ca ²⁺				SO ₄ ²⁻			
	20°	100°	150°	200°	20°	100°	150°	200°	20°	100°	150°	200°
Исходный раствор	4316				1308				8362			
Опыты с известняком	4292	4068	3634	1687	1303	1431	552	2330	8395	8197	4148	909
Опыты с мергелем	4242	3795	3324	570	2044	1717	1022	4354	8098	7275	2765	303

прочих ионов и общей минерализации происходило в небольших пределах. В этих опытах, так же как и в экспериментах с морской водой нормального состава (¹), наблюдается резкое сокращение содержания магния и сульфатов в растворе с ростом температуры от 100 до 200° и выход в раствор кальция при температуре более 150°. Ионы магния, находящиеся в растворе, вытесняют кальций из карбонатных минералов. Одновременно происходит кристаллизация сульфатов кальция. Подобные изменения содержания магния с ростом температуры отмечались Н. К. Власовой и М. Г. Валяшко (²) и для растворов, соответствующих более высокой стадии концентрации морской воды, лишенных кальция и сульфатов.

* Одним литром раствора обрабатывали 200 г породы.

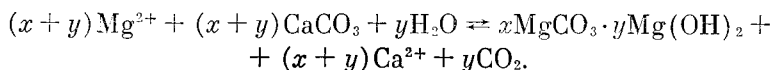
Для объяснения метаморфизации подземных вод морского происхождения, приводящей к потере такими водами магния, обычно используются реакции Мариньяка и Гайдингера:



↓

Первая из них привлекает к себе большое внимание исследователей как возможный путь образования хлоридных натриево-кальциевых вод. Однако осуществить ее в лабораторной обстановке при комнатной температуре, несмотря на ряд попыток, до настоящего времени не удается. Это обстоятельство вызывает серьезное сомнение в возможности подобного процесса при нормальных условиях. Ссылки на кинетические трудности при экспериментальных проверках реакции Мариньяка не убедительны. Значительное повышение концентрации магния в растворе и увеличение продолжительности опытов до года не привели к положительным результатам ⁽²⁾. Весьма длительное устойчивое сосуществование морской воды с известковыми осадками общезвестно. Состав поровых растворов в образцах известковистых отложений, отобранных при бурении в Атлантическом океане, не изменяется до глубины по крайней мере в сотни метров от дна и соответствует составу океанической воды ⁽³⁾. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия содержащихся в растворах соединений магния с кальцитом. В тех случаях, когда содержание магния в пловом растворе уменьшается с глубиной, одновременно наблюдается ряд других изменений, в частности десульфатизация ⁽⁴⁾. Процессы сульфатредукции, вызывая существенное смещение кислотно-щелочного равновесия, а также образование сероводорода, должны приводить к ряду сложных межфазных взаимодействий. Поэтому нет оснований считать такие факты метаморфизации пловых растворов подтверждением реакции Мариньяка.

Не являются убедительными также и попытки термодинамического обоснования реакции $2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$ ⁽⁵⁾. Результаты подобных расчетов зависят от точности исходных термодинамических величин, особенно в тех случаях, когда работа реакции сравнительно невелика. В литературе приводятся различные значения стандартных энергий образования доломита: от -520,5 до -514,32 ккал/моль. Последняя величина является наиболее точной и достаточно хорошо согласуется с термодинамическими константами других веществ ⁽⁶⁾. При использовании этой величины ($\Delta G^0 = -514,32$ ккал/моль, $\Delta H^0 = -553,2$ ккал/моль, $S^0 = 37,09$ кал/моль·град) изменение энергии Гиббса для данной реакции составит +1,75 ккал, что не подтверждает возможность реакции Мариньяка в стандартных условиях. Аналогичный расчет показывает, что реакция Гайдингера в стандартных условиях может протекать лишь при одновременной кристаллизации сульфата кальция. С ростом температуры изменения энергии Гиббса для обеих реакций уменьшаются, и при повышенных температурах, по-видимому, возможны обе реакции. При этом реакция Гайдингера способствует также уменьшению растворимости сульфата кальция. Повышение температуры усиливает гидролиз ионов магния, приводит к образованию основных карбонатов и выделению свободной углекислоты ⁽⁷⁾. Такое взаимодействие может быть выражено уравнением



Присутствие значительных количеств углекислоты в исходном растворе подавляет гидролиз соединений магния. В этом случае при не очень высоких температурах возможно образование доломита.

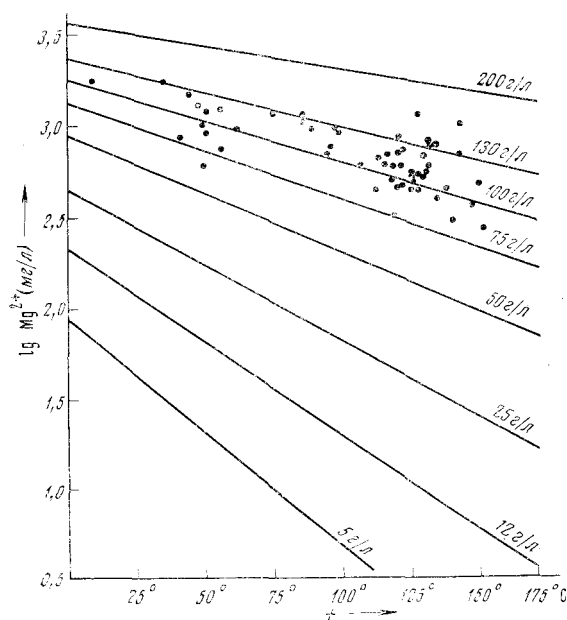
Наличие в морской воде значительных количеств хлорида натрия способствует образованию, особенно при повышенных температурах, хлорид-

ных комплексов магния, что в определенной степени препятствует рассмотренным выше процессам. С увеличением минерализации воды такое влияние усиливается и концентрация магния, остающегося в растворе, возрастает. Так, для 200°, по нашим опытам и опытам (2), содержание магния в растворе в зависимости от минерализации составляло (г/кг):

Минерализация	35	105	261
Содержание Mg^{2+}	0,02	1,7	10,8

Таким образом, на основании экспериментальных данных установлено влияние температуры и минерализации раствора на содержание в нем магния. Чтобы выяснить, как проявляется эта закономерность в природных условиях, нами проведена статистическая обработка состава подземных хлоридных натриевых и натриево-кальциевых вод с минерализацией от 5 до 200 г/л. Для этой цели были использованы данные о химическом составе и температурах вод различных, главным образом платформенных областей СССР ((8-10) и др.). Обработано более 700 анализов

Рис. 1. Зависимость содержания магния в подземных хлоридных натриевых и натриево-кальциевых водах различной минерализации от температуры по результатам статистической обработки природных данных. Нанесены точки только для вод с минерализацией от 100 до 130 г/л



подземных вод глубоких горизонтов с пластовой температурой от 10 до 175° из скважин Предкавказья, Русской платформы, Мангышлака, Бухаро-Хивинской области, Западной Сибири и других регионов. Все анализы независимо от расположения скважин были разделены на семь групп по общей минерализации: 5-12; 12-25; 25-50; 50-75; 75-100; 100-130 и 130-200 г/л. Обработка показала, что для каждой группы вод имеет место достаточно четкая корреляционная логнормальная зависимость содержания магния от температуры. Коэффициенты корреляции составили от -0,50 до -0,62. Коэффициенты в уравнениях регрессии, имеющих вид $\lg Mg^{2+} = a - bt$, закономерно изменяются в зависимости от величины минерализации воды. На рис. 1 приведены графики этих уравнений для вод с различной минерализацией. Здесь же нанесены данные для группы вод с минерализацией от 100 до 130 г/л. Несмотря на разнообразие геологических условий, глубин залегания и других характеристик вод, общая закономерность проявляется достаточно четко. Температурный фактор оказывает наиболее сильное влияние на состав вод с невысокой минерализацией. Рост минерализации воды сопровождается повышением концентрации в ней магния, и роль температуры при этом ослабевает.

Отношение rCa^{2+}/rMg^{2+} возрастает с увеличением температуры. Статистическая обработка данных по упомянутым выше анализам показывает,

что между этими показателями есть достаточно отчетливая логнормальная зависимость (коэффициент корреляции 0,50). Минерализация воды на величину отношения rCa^{2+}/rMg^{2+} существенного влияния не оказывает (корреляция отсутствует). На рис. 2 показана зависимость кальциево-магниевых коэффициентов от температуры для вод с минерализацией от 25 до 200 г/л и построен график по методу наименьших квадратов. Значительное большинство точек ложится достаточно близко от прямой. Можно предполагать поэтому, что график отображает нормальный ход метаморфизации таких вод под действием температуры. Разброс ряда точек является, по-видимому, следствием недостаточной точности исходных данных.

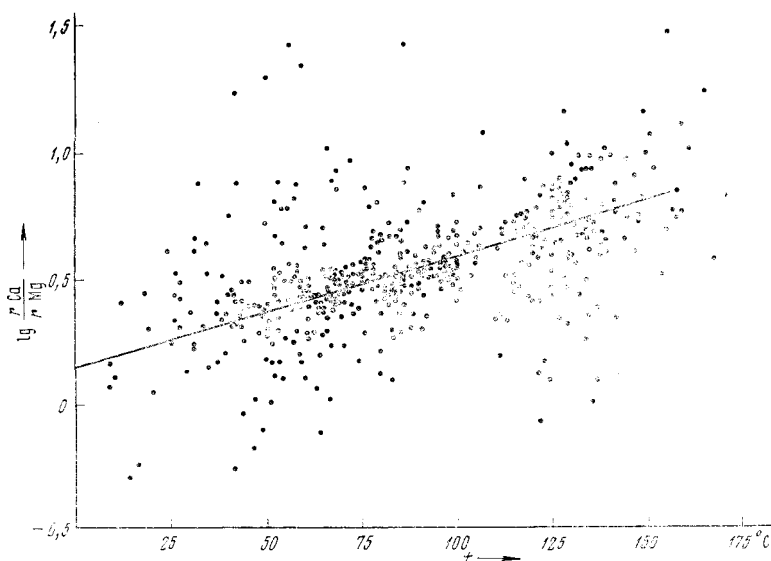


Рис. 2. Зависимость коэффициента rCa^{2+}/rMg^{2+} от температуры для подземных хлоридных натриевых и натриево-кальциевых вод

Однако все отклонения от общей закономерности так объяснить, конечно, нельзя. Во многих случаях эти отклонения отражают специфику гидрогеохимических условий, например повышенное содержание Са в водах, обогащенных углекислотой или приуроченных к вулканогенным толщам⁽¹¹⁾.

Таким образом, природные данные о содержании магния в водах глубоких горизонтов совпадают с экспериментальными результатами. Поэтому можно считать, что выявленные закономерности отражают роль температуры как одного из основных факторов метаморфизации морских вод, захороненных в осадочных отложениях. Температурная обстановка также должна учитываться при решении вопроса об участии подземных вод в образовании метасоматических доломитов.

Северо-Кавказское отделение
Института по инженерным изысканиям в строительстве
Ставрополь

Поступило
9 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Киссин, С. И. Пахомов, ДАН, 187, № 2, 428 (1969). ² Н. К. Власова, М. Г. Валяшко Геохимия, № 5, 610 (1971). ³ Н. М. Страхов, Литол. и полезн. ископ. № 5, 3 (1971). ⁴ О. В. Шишкина, В кн. К познанию диагенеза осадков, Изд. АН СССР, 1959. ⁵ В. И. Гуревич, Сов. геол., № 8, 150 (1963). ⁶ Г. Б. Паумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин, 1971. ⁷ И. Г. Киссин, С. И. Пахомов, Геохимия, № 4, 460 (1969). ⁸ И. Г. Киссин, Восточно-Предкавказский артезианский бассейн, «Наука», 1964. ⁹ В. Ф. Маврицкий, Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР, «Наука», 1971. ¹⁰ В. Н. Корценштейн, Гидрогеология Бухаро-Хивинской газонефтеносной области, 1964. ¹¹ И. Г. Киссин, ДАН, 163, № 4, 980 (1965).