

УДК 556.3:550.4(479.2)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ КАРБОНАТНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДАХ ЗОНЫ КАТАГЕНЕЗА ПРЕДКАВКАЗЬЯ

Волков В.Н.

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: vnvvnv1952@gmail.com

Объектом термодинамического рассмотрения были глубокозалегающие хлоридные натриевые и кальциево-натриевые подземные воды Предкавказья с минерализацией от 20 до 340 г/кг, находящиеся в условиях температур – 100–200 °С и давлений – 10–100 МПа, а предметами изучения – карбонатные равновесия. На основе приложений равновесной термодинамики произведена количественная оценка миграционных форм макрокомпонентов в водоносных комплексах подмайкопского гидрогеологического этажа Предкавказья. Все воды характеризуются полным отсутствием свободных сульфатных ионов, а при минерализации более 70 г/кг – гидрокарбонатных. Степень образования комплексных ионов с участием кальция и магния составляет 10–60% от аналитических концентраций (значения ионных сил менее 3–4) и достигает максимума (100%) в рассолах с минерализацией более 250–300 г/кг. Выполнены расчеты по оценке степени насыщенности глубокозалегающих вод Предкавказья карбонатами кальция и магния. При значениях минерализации свыше 70 г/кг все изученные воды недонасыщены по карбонатам (кальциту, доломиту и магнезиту). Максимальными индексами насыщенности характеризуется система кальцит – соленые воды и слабые рассолы карбонатных отложений. Степень насыщенности вод карбонатами снижается с ростом минерализации и возрастает с увеличением щелочности водного раствора и температуры. Установлена недонасыщенность исследуемых вод по магнезиту, а также невозможность образования катагенетического доломита в современных условиях глубоких зон Предкавказья. Представляется наиболее вероятным, что доломитизация известняков началась в диагенезе и завершилась в период катагенеза, когда температуры мезозойских отложений достигли 100–110 °С, а значения  $a_{Mg}^{+2}/a_{Ca}^{+2}$  снизились до величин 4–6. Высокие концентрации кальция в глубокозалегающих водах Предкавказья объясняются направленным изменением форм его миграции в жестких термобарических условиях катагенеза, отсутствием свободных гидрокарбонатных и сульфатных ионов, возрастанием количеств водорастворенной углекислоты.

**Ключевые слова:** гидрогеология, гидрогеохимия, Предкавказье, глубокозалегающие подземные воды, карбонатные равновесия, доломитизация, формы миграции, термодинамический анализ

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CARBONATE EQUILIBRIUM CONDITION IN THE WATERS OF THE CATAGENESIS ZONE OF THE PRE-CAUCASUS

Volkov V.N.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: vnvvnv1952@gmail.com

The object of thermodynamic analysis are the deep-lying sodium chloride and calcium-sodium waters of Pre-Caucasus with mineralization from 20 to 340 g/kg, in conditions of temperatures between 100 and 200 °C and pressure between 10 and 100 MPa, and the subject matter is the carbonate equilibrium. Based on applications of equilibrium thermodynamics, a quantitative assessment of the migration forms of macrocomponents in deep-lying complexes within Premaykopskiy hydrogeological floor of the Pre-Caucasus. All waters are characterized by a complete absence of free sulfate ions, and with mineralization more than 70 g/kg of hydrocarbonate ions. The degree of complex formation with participation of calcium and magnesium is 10 to 60% of analytical concentrations (ionic strengths less than 3 to 4) and reaches its maximum (100%) in brines with mineralization more than 250–300 g/kg. Calculations were performed to assess the degree of saturation of deep-lying waters the Pre-Caucasus with calcium and magnesium carbonates. At mineralization values over 70 g/kg, all studied waters are undersaturated with carbonates (calcite, dolomite and magnesite). The maximum saturation index is characteristic for the system of calcite-saline waters and weak brines of carbonate deposits. The degree of carbonate saturation of the waters decreases with increasing mineralization and rises with increasing alkalinity of the aqueous solution and temperature. Under-saturation of the investigated waters with magnesite was discovered, as well as the impossibility of catagenetic dolomite formation in the present conditions of deep zones of the Pre-Caucasus. It seems most likely that limestone dolomitization started in diagenesis and completed in catagenesis, when the temperature of Mesozoic deposits reached 100–110 °C, and the values  $a_{Mg}^{+2}/a_{Ca}^{+2}$  decreased to values 4–6. High concentrations of calcium in deep-lying waters of the Pre-Caucasus are explained by a directional change in the forms of migration of chemical components under severe thermobaric catagenetic conditions, the absence of free hydrocarbonate and sulfate ions, the increasing quantities of water-soluble carbonic acid.

**Keywords:** hydrogeology, hydrogeochemistry, Pre-Caucasus, deep-lying waters, carbonate equilibrium, dolomitization, forms of migration, thermodynamic analysis

Изучение катагенетических процессов является одной из актуальнейших задач гидрогеологической и литологической науки. С ее решением связаны многие дискуссионные проблемы литологии и гидрогеологии глубоких горизонтов осадочных бассейнов.

Объектом термодинамического рассмотрения были глубокозалегающие подземные воды Предкавказья, находящиеся в жестких термобарических условиях (температуры – 100–200 °С, давления – 10–100 МПа), являющиеся одним из ведущих факторов литогенеза, а предмета-

ми изучения – карбонатные равновесия. Последние относятся к важнейшим процессам системы порода – вода – газ, а их исследование позволяет получать информацию о направленности и масштабах катагенетического карбонатообразования и механизмах метаморфизации глубокозалегающих вод.

В процессе исследований решались следующие задачи:

1. Оценка степени насыщенности вод зоны катагенеза Предкавказья карбонатами кальция и магния.

2. Установление направленности и масштабов процессов катагенетического карбонатообразования, в том числе реакций доломитизации.

3. Выяснение гидрогеологических и литологических следствий катагенетического минералообразования.

#### Материалы и методы исследования

Термодинамическому рассмотрению предшествовал анализ сведений о пространственных гидрохимических закономерностях и генетических особенностях подземных вод [1, 2].

Для термодинамической оценки более чем из 1000 химических анализов были выбраны 250 самых представительных определений. При этом учитывались способ отбора проб, время хранения, вероятность загрязнения составляющими глинистого раствора и продуктами соляно-кислотной обработки. Химический состав изученных

вод представлен на рис. 1 и 2 в виде корреляционных полей отдельных компонентов.

Решение поставленных задач базировалось на положениях равновесной термодинамики и их приложениях к изучению термоминеральных вод [3–6].

Оценка степени насыщенности вод карбонатами производилась в соответствии с положениями теории активности и комплексообразования. Концентрация веществ рассматривалась как функция электростатических взаимодействий и процессов, обуславливающих связывание ионов в комплексные соединения. Учитывая степень (20–340 г/кг) и характер минерализации (исследуемые воды относятся к хлоридным натриевым и хлоридным кальциево-натриевым), коэффициенты активности определялись по уравнению Дебая – Хюккеля в форме третьего приближения:

$$\hat{\gamma} = \frac{-Az^2\sqrt{J}}{J + dB\sqrt{J}} + CJ, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности иона,  $J$  – ионная сила раствора ( $J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ),  $z$  – валентность иона,  $d$  – эффективный диаметр иона,  $A$  и  $B$  – термодинамические константы,  $C$  – коэффициент, зависящий от диэлектрической проницаемости воды, степени гидратации ионов и факторов, обуславливающих высаливающий эффект. Параметры  $d$ ,  $A$ ,  $B$  взяты из справочника [7]. Значения константы  $C$  экспериментально определены Г.К. Хелгесоном. При температурах 25, 100, 175 °С они соответственно равны – 0,041; 0,046; 0,05.

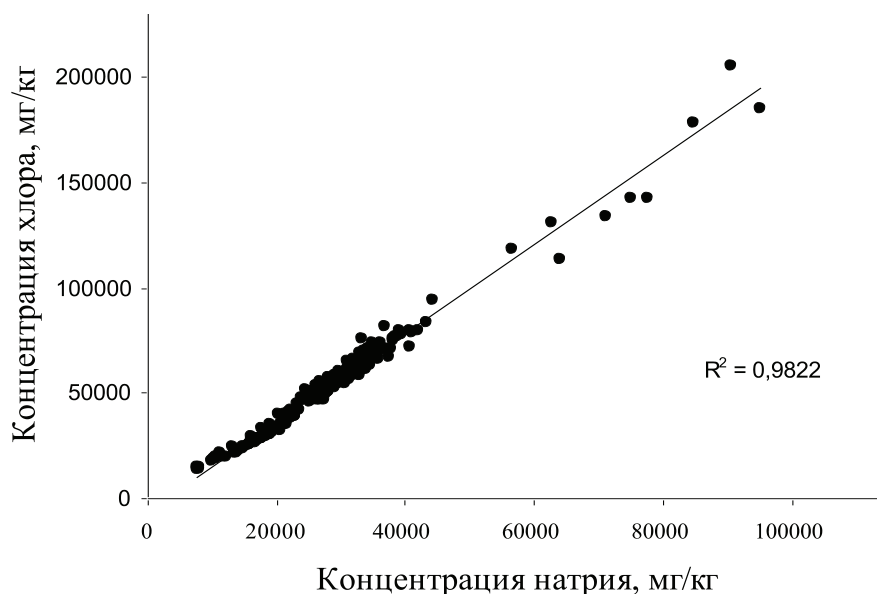


Рис. 1. Корреляционное поле натрия и хлора ( $R^2$  – степень аппроксимации)

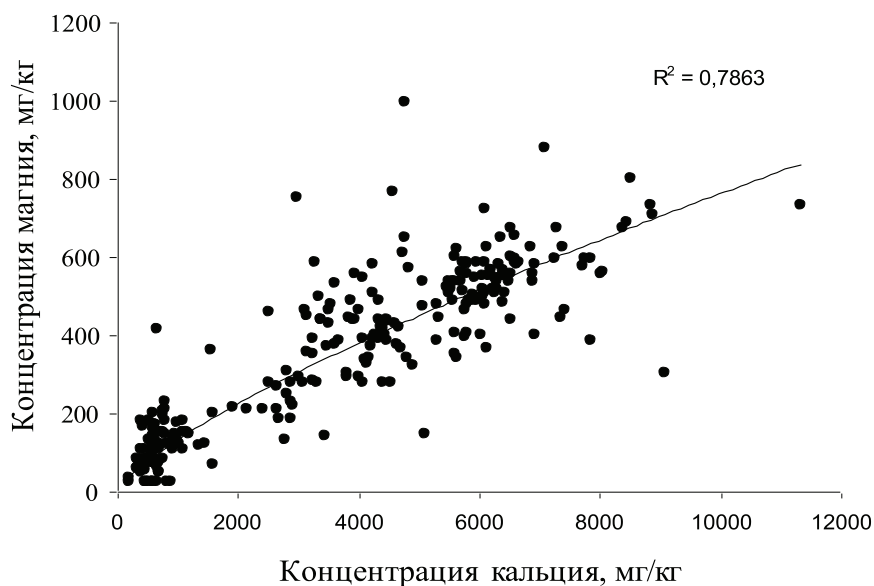


Рис. 2. Корреляционное поле кальция и магния

Эффекты комплексобразования оценивались по расчетному содержанию следующих ионных пар:  $\text{CaCl}_2^0$ ,  $\text{CaCl}^+$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgCl}_2^0$ ,  $\text{MgCl}^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{NaCl}^0$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$ . Оптимальные соотношения между концентрациями частиц в растворе и активностью ионов достигались на основе итерации. Расчеты степени насыщенности вод производились по формуле

$$R = \frac{a\text{Me} \times a\text{HCO}_3^- \times K_2}{a\text{H}^+ \times L\text{MeCO}_3}, \quad (2)$$

где  $R$  – степень насыщенности воды карбонатами кальция (магния, стронция);  $a\text{Me}$  – активность иона кальция (магния);  $a\text{HCO}_3^-$ ,  $a\text{H}^+$  и  $a\text{CO}_2$  активности гидрокарбонатного иона, протия и углекислого газа;  $L$  – термодинамическая константа растворимости соответствующего карбоната (кальцита, магнезита, доломита);  $K_2$  – константа диссоциации угольной кислоты второй ступени. Значения термодинамических констант, коэффициентов активности углекислоты и воды взяты из опубликованных источников [3, 7], а в отдельных случаях вычислены по величинам свободных энергий образования веществ.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Расчеты миграционных форм показали, что соотношения между простыми, сложными и комплексными ионами существенно изменяются в зависимости от минерализации и термобарических условий.

Установлено, что в водах с минерализацией до 40–50 г/кг 60–80% хлора мигрирует в форме простого иона  $\text{Cl}^-$ . В рассолах с минерализацией свыше 200 г/кг в условиях температур 140–160 °С основными формами миграции хлора являются ионные пары  $\text{NaCl}^0$ ,  $\text{CaCl}_2^0$ ,  $\text{CaCl}^+$ , а активность простого иона снижается до 15–20%.

Все изученные воды характеризуются полным отсутствием свободных сульфатных ионов, которые мигрируют в виде ионных пар  $\text{CaSO}_4^0$  и  $\text{MgSO}_4^0$ .

Для гидрокарбонатных ионов (рис. 3) максимальная активность (35–60% от аналитических концентраций) установлена в соленых водах майкопской серии и верхнего мела с минерализацией до 30–40 г/кг (ионные силы растворов менее 0,7). С ростом минерализации их активность снижается до 5–25% (воды с минерализацией 40–50 г/кг) и практически отсутствует при солености вод свыше 50–60 г/кг (значения ионных сил 0,75–1,0), где основными формами миграции являются ионные пары  $\text{CaHCO}_3^+$  и  $\text{NaHCO}_3^0$ .

Для катионогенных компонентов характерен более сложный тип связи ионной силы раствора и активности (рис. 4 и 5) с максимумом при значениях ионных сил 1,5–3,0 (минерализация 80–180 г/кг). При этом минимальные значения активности ионов устанавливаются как в крепких рассолах, так и в соленых гидрокарбонатно-хлоридных водах первого типа (по Алекину) майкопской серии верхнего и нижнего мела.

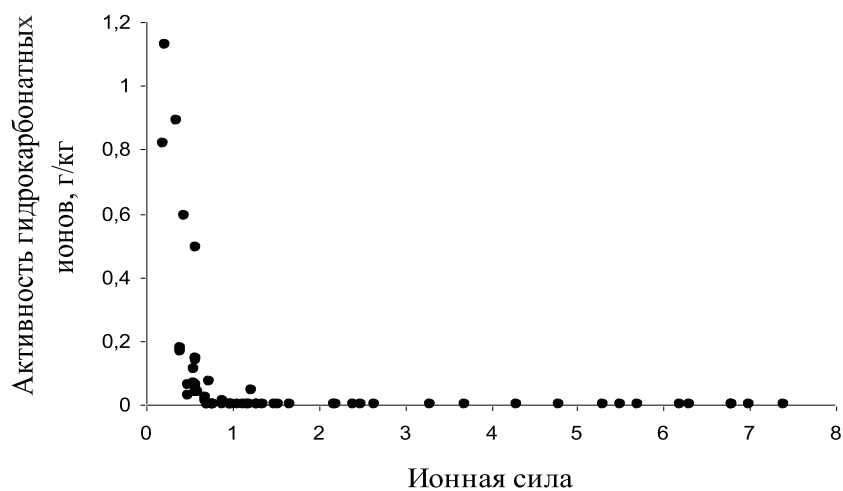


Рис. 3. Корреляционное поле ионной силы раствора – активность гидрокарбонатных ионов, г/кг

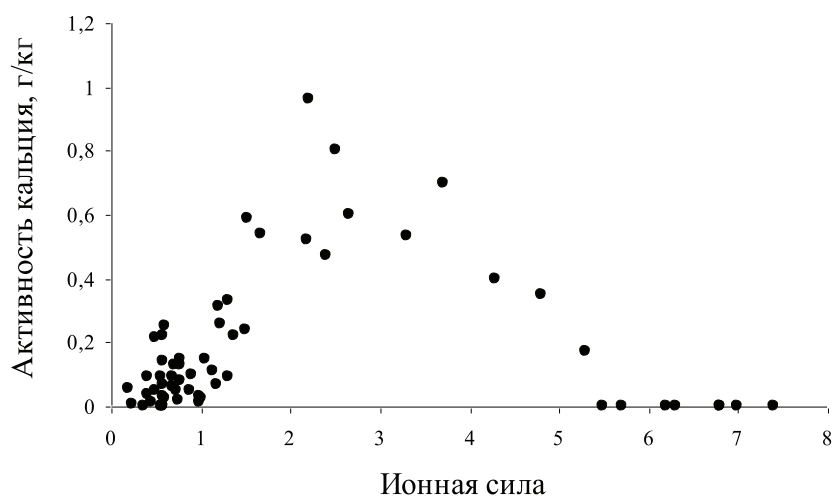


Рис. 4. Корреляционное поле ионной силы раствора – активность иона кальция, г/кг

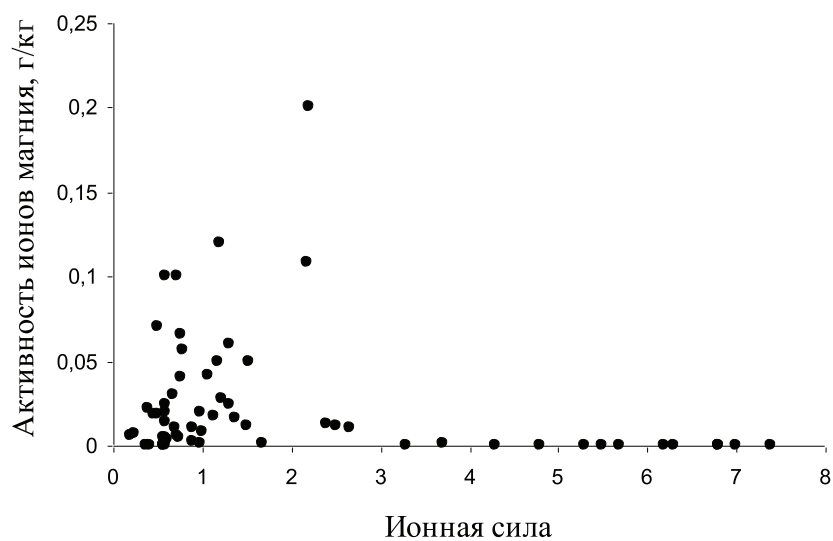


Рис. 5. Корреляционное поле ионной силы раствора – активность иона магния, г/кг

Формами миграции натрия являются ион натрия, ионные пары  $\text{NaCl}^0$  и  $\text{NaHCO}_3^0$  (соленые воды и слабые рассолы) и исключительно  $\text{NaCl}^0$  (крепкие рассолы).

Степень комплексообразования с участием кальция и магния существенно выше, чем у натрия и изменяется в пределах 10–60% (значения ионных сил менее 3–4), достигая максимума (100%) в рассолах с минерализацией более 250–300 г/кг, где отмечаются их максимальные аналитические концентрации. Формы миграции существенно меняются. В соленых водах и весьма слабых рассолах доминируют ионные пары  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ , в крепких рассолах –  $\text{CaCl}_2^0$ ,  $\text{CaCl}^+$ ,  $\text{MgCl}_2^0$ ,  $\text{MgCl}^+$ .

Учитывая установленные закономерности распределения миграционных форм, расчеты по оценке степени насыщенности по уравнению (2) были выполнены только для вод с минерализацией 24–70 г/кг.

Расчеты показали, что максимальными величинами насыщенности по кальциту, доломиту характеризуются воды карбонатных отложений верхнего мела, неокома, верхней юры и триаса, которые, как правило, перенасыщены в 8–100 раз кальцитом, в 3–10 раз доломитом. Практически все воды зоны катагенеза Предкавказья недонасыщены по магнезиту. Высокие величины перенасыщения, вероятно, объясняются неучтенностью в расчетах органоминеральных комплексов. Выполненные расчеты показали, что максимально возможные количества кальцита, отлагающегося из 1  $\text{дм}^3$  воды, не превышают 0,5–1,3 мг.

Выполнялась оценка доломитизирующей способности подземных вод, близких к насыщению и перенасыщенных кальцитом и доломитом. В качестве термодинамического критерия использовалось уравнение, отражающее равновесные условия водного раствора с кальцитом и доломитом:

$$\frac{a_{\text{Mg}^{+2}}}{a_{\text{Ca}^{+2}}} = \frac{L_{\text{долом}}}{L_{\text{кал}}^2}, \quad (3)$$

где,  $a_{\text{Ca}^{+2}}$  и  $a_{\text{Mg}^{+2}}$  – активные концентрации ионов кальция и магния;  $L_{\text{долом}}$  и  $L_{\text{кал}}$  – константы растворимости доломита и кальцита. Доломитизация считается термодинамически выгодной, если отношение активных концентраций превышает величину отношения термодинамических констант [3]. Значения отношений термодинамических констант растворимости доломита и кальцита (в квадрате) в диапазоне температур 100–200 °C изменяются в пределах 4–6,5. Абсолютное большинство подземных вод Предкавказья характеризуется значениями

магний кальциевых отношений менее единицы (среднее значение – 0,26), что свидетельствует о невозможности протекания процесса доломитизации известняков в современных условиях.

В геологическом разрезе мезозоя Предкавказья доломиты присутствуют в отложениях нижнего мела (берриас-валанжин) верхней юры и триаса, кроме того, достаточно широко распространены в разной степени доломитизированные известняки. Следовательно, можно говорить об образовании доломитов на ранних стадиях литогенеза – диагенез, ранний катагенез. Если принять во внимание неизменность состава воды океана с начала палеозоя, то отношения активных концентраций магния и кальция в мезозойских палеоморях изменялись: 5,5–7,0 – нормальная океаническая соленость; 9–10 – стадия осаждения гипса; 140–180 – при кристаллизации галита. Сопоставление этих величин со значениями отношений термодинамических констант свидетельствует о возможности доломитизации известняков при взаимодействии с талассогенными водами нормальной солености в условиях температур свыше 90–100 °C, с рассолами стадии осаждения гипса – свыше 60 °C. Рассолы высоких стадий сгущения океанической воды (начиная с галитовой) обладают доломитизирующей способностью при 10–25 °C.

Приведенные данные свидетельствуют о термодинамической обусловленности реакций метасоматической доломитизации известняков как на стадии диагенеза (при взаимодействии с рассолами высоких стадий сгущения), так и в условиях катагенеза.

Следует учитывать, что мезозойские породы в пределах рассматриваемых тектонических элементов находятся в условиях катагенеза многие миллионы лет – в течение времени несоизмеримого с длительностью протекания химических реакций. Представляется наиболее вероятным, что процессы доломитизации известняков с наибольшей интенсивностью проявились на стадии диагенеза и завершились в период катагенеза, когда температуры мезозойских отложений достигли 100–110 °C, а значения  $a_{\text{Mg}^{+2}}/a_{\text{Ca}^{+2}}$  снизились до величин 4–6.

## Выводы

1. На миграцию компонентов в исследуемых водах существенное влияние оказывают процессы комплексообразования, интенсивность которых растет с увеличением минерализации и температуры.



2. Степень насыщенности вод карбонатами кальция и магния снижается с ростом минерализации и возрастает с увеличением щелочности водного раствора и температуры. Максимальными величинами насыщенности по кальциту, доломиту характеризуются соленые воды и слабые рассолы карбонатных отложений. При значениях минерализации свыше 70 г/кг все изученные воды недонасыщены по карбонатам (кальциту, доломиту и магнезиту).

3. Глубокозалегающие воды мезозойских отложений Предкавказья характеризуются низкими значениями  $a_{Mg^{+2}}/a_{Ca^{+2}}$  и не обладают способностью к доломитизации известняков.

4. Процессы метасоматической доломитизации с наибольшей интенсивностью протекали на стадии раннего литогенеза, и их роль в формировании современного геохимического облика подземных вод не представляется очевидной. Наиболее вероятно, что она заключалась в удалении из раствора ионов магния.

5. Высокие концентрации кальция в глубокозалегающих водах Предкавказья объясняются направленным изменением форм его миграции в жестких термобарических условиях катагенеза, отсутствием свободных гидрокарбонатных и сульфатных ионов, возрастанием количеств водорастворенной углекислоты.

#### Список литературы

1. Волков В.Н. Особенности распространения и формирования гидрогеологических инверсий в глубокозалегающих водонапорных системах Предкавказья // Вопросы геологии и освоения недр юга России: сб. науч. ст. / гл. ред. Н.Н. Погребнов. – Ростов н/Д.: Изд-во ЮНЦ РАН, 2007. – С. 172–179.

2. Волков В.Н., Сианисян Э.С., Тарасов М.Г. Вертикальная гидрогеологическая зональность мезозойской водонапорной системы Восточного Предкавказья // Фундаментальные и прикладные вопросы гидрогеологии нефте-

газонасыщенных бассейнов: материалы III всерос. конф. с межд. участ. / науч. ред Л.А. Абукова. – М.: ГЕОС, 2015. – С. 30–34.

3. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. – М.: Мир, 1985. – 440 с.

4. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, практические и экологические аспекты / под ред. академика Н.П. Лаврова. Издание второе. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.

5. Рыженко Б.Н. Химический состав природных вод и рассолов как результат гидрогеохимических процессов в системе вода-порода-газ // В кн. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 36–48.

6. Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Гидрогеохимические процессы в закрытых и открытых системах вода-порода / Б.Н. Рыженко, Е.В. Черкасова // Петрология. – 2011. – Т. 19, № 1. – С. 27–34.

7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.

#### References

1. Volkov V.N. Osobennosti rasprostraneniya i formirovaniya gidrogeologicheskikh inverzij v glubokozalezajushhix vodonapornyx sistemah Predkavkazja // Voprosy geologii i osvoeniya neдр juga Rossii: sb. nauch. st. / gl. red. N.N. Pogrebnov. Rostov n/D.: Izd-vo JuNC RAN, 2007. pp. 172–179.

2. Volkov V.N., Sianisjan Je.S., Tarasov M.G. Vertikalnaja gidrogeologicheskaja zonalnost mezozojskoj vodonapornoj sistemy Vostochnogo Predkavkazja // Fundamentalnye i prikladnye voprosy gidrogeologii neftegazonosnyh bassejnov: materialy III vseros. konf. s mezhd. uchast. / nauch. red L.A. Abukova. M.: GEOS, 2015. pp. 30–34.

3. Driver Dzh. Geohimija prirodnyh vod. M.: Mir, 1985. 440 p.

4. Krajnov S.R., Ryzhenko B.N., Shvec V.M. Geohimija podzemnyh vod. Teoreticheskie, prakticheskie i jekologicheskie aspekty / pod red. akademika N.P. Laverova. Izdanie vtoroe. M.: CentrLitNefteGaz, 2012. 672 p.

5. Ryzhenko B.N. Himicheskij sostav prirodnyh vod i rassolov kak rezultat gidrogeohimicheskix processov v sisteme voda-poroda-gaz // V kn. Geologicheskaja jevoljucija vzaimod-ejstvija vody s gornymi porodami. Tomsk: Izd-vo NTL, 2012. pp. 36–48.

6. Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. Gidrogeohimicheskie processy v zakrytyh i otkrytyh sistemah voda-poroda / B.N. Ryzhenko, E.V. Cherkasova // Petrologija. 2011. T. 19, no. 1. pp. 27–34.

7. Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Hodakovskij I.L. Spravochnik termodinamicheskix velichin. M.: Atomizdat, 1971. 240 p.