

Таблица 5

Расчётные значения коэффициента фильтрации

$K_6 \cdot 10^{-5}$, м/сут.	$\delta \cdot 10^{-5}$	C_v	$K_{фр} \cdot 10^{-5}$, м/сут.
Монолитная обделка			
1,44	0,54	0,40	0,864
1, 3	0,30	0,26	0,962
Сборная обделка			
1,72	0,53	0,31	1,187

Найденный коэффициент вариации позволяет определить расчётную величину коэффициента фильтрации $K_{фр}$, которая должна закладываться в фильтрационный расчет обделок (табл. 5):

$$K_{фр} = K_6(1 - C_v). \quad (9)$$

Чем выше величина C_v , тем неоднороднее обделка и выше вероятность образования течи.

Принимая $m_1 \equiv N_0$; $m_2 \equiv n(t)$, по формуле (2) найдём вероятность течей в выбранных обделках для подземного и открытого способов строительства при различных значениях напора подземных вод.

Полученные при обработке данных мониторинга результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Фильтрационная надёжность монолитных бетонных обделок действующих подземных сооружений не отвечает уровню требований по влажностным условиям при работе объекта.

2. Вероятность образования течей при низких напорах подземных вод (0—0,15 МПа) соответствует уровню 0,1—0,23. При напоре вод, превышающем 0,15 МПа, эта вероятность резко увеличивается, приближаясь к 1 при давлении порядка 0,5 МПа.

3. Вероятность образования течей $Q(t)$ для элементов сборных железобетонных обделок равна 1 при напоре подземных вод выше 0,025 МПа, что объясняется образованием значительного числа пор большого диаметра при обработке бетонных элементов пропариванием.

Таким образом, представленная методика использования данных мониторинга бетонных обделок комплексно решает задачи выявления условий образования дефектов в несущих конструкциях подземных сооружений, позволяет объяснить причины образования зоны течи в горизонтальных выработках и наметить мероприятия по повышению качества бетонных обделок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллинз Р. Течение жидкости через пористые тела. М.: Мир, 1964. 215 с.
2. Колотилкин В.М. Проблемы долговечности и надежности жилых зданий. М.: Знание, 1969. С. 33—39.
3. Коржук А.Н. О расчете прочности и водонепроницаемости бетонной крепи шахтных стволов // Горное давление и крепь вертикальных стволов. М.: Стройиздат, 1975. С. 18—24.
6. Котляр С.Р. Исследование и разработка ультразвукового метода приемочного контроля качества железобетонных элементов крепи и обделок коллекторных тоннелей. Дис. ... канд. тех. наук. М.: МГИ, 1975. 187 с.
7. Куликов Ю.Н., Куликова Е.Ю., Хажиев К.В. Долговечность ограждающих конструкций подземных сооружений. М.: Изд-во «Мир горной книги», 2009. 317 с.
8. Теличенко В.И. «Критические технологии в строительстве» // «Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века». Январь 1999. № 1. С. 29—32.

УДК 556.314:541.1

ПРОЦЕССЫ ИОНООБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ В ГИДРОСТРАТИСФЕРЕ

В.Г. ПОПОВ¹, Р.Ф. АБДРАХМАНОВ²

¹Южно-Российский государственный политехнический университет
(Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова
346428, Россия, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132; e-mail: popovvg@novoch.ru

²Институт геологии Уфимского научного центра РАН
470000, Россия г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2; e-mail: hydro@ufaras.ru

На базе натурных и экспериментальных литолого-гидрогеохимических исследований, выполненных в Волго-Уральском седиментационном бассейне, выдвинут ряд принципиальных положений, касающихся механизма и кинетики процессов катионного обмена в гетерогенной системе вода—порода. Установлено, что они носят зональный характер и дифференцированы по глубине бассейна. Наиболее значимы ионообменные взаимодействия для верхней части зоны гипергенеза (до 300 м), сложенной верхнепермскими глинистыми осадками с высокими адсорбционными свойствами. Здесь отмечена коренная метаморфизация состава подземных растворов и образование пресных гидрокарбонатных натриевых и солёных сульфатных натриевых вод. В зонах ката- и метагенеза на глубинах более 1000—1500 м вследствие перестройки структуры глинистых минералов в ряду монтмориллонит—гидролюда—хлорит резко снижается ёмкость поглощенного

адсорбционного комплекса терригенных образований палеозоя и позднего протерозоя. Обменная адсорбция утрачивает своё геохимическое значение и не играет существенной роли в формировании рассолов хлор-кальциевого типа. Происхождение их связывается с процессами эпигенетической доломитизации известняков под влиянием плотностной конвекции хлоридных натриево-магниевых рассолов из пермских эвапоритовых палеобассейнов.

Ключевые слова: зоны гипергенеза и метагенеза; обменная адсорбция; гидрокарбонатные натриевые; сульфатные натриевые; хлоркальциевые воды; геохимия.

ION-EXCHANGE ADSORPTION PROCESSES IN HYDROSTRATOSPHERE

V.G. POPOV¹, R.F. ABDRAHMANOV²

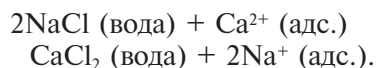
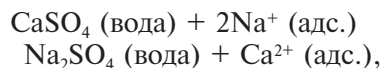
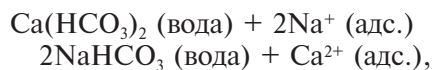
¹Platov South-Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute)
346428, Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosvescheniya street, 132; e-mail: popovvg@novoch.ru

²Institute of Geology of Ufa Science Centre of Russian Academy of Sciences
470000, Russia, Ufa, Karl Marks street, 16/2; e-mail: hydro@ufaras.ru

On the basis of field and experimental lithological and hydrochemical investigations carried out in the Volga-Ural sedimentary basin, a number of important provisions related to the mechanism and kinetics of cation exchange in a heterogeneous system of water-rock have been done. It has been established that they are zonal and differentiated by the depth of the basin. The most significant ion-exchange interaction is in the top of the supergene zone (up to 300 m) with Upper Permian argillaceous sediments with high adsorption properties. Here a radical metamorphic composition of underground fluids and formation of fresh sodium bicarbonate and sodium sulfate salty waters are marked. In areas of catagenesis and metagenesis at the depths greater than 1000—1500 m as a result of the restructuring of the clay minerals in the series of montmorillonite-hydromica-chlorite, the absorption capacity of the adsorption complex of clastic formations of Paleozoic and Late Proterozoic is sharply reduced. Exchange adsorption loses its geochemical significance and plays no significant role in the formation of calcium chloride brines. Their origin is associated with the processes of epigenetic dolomitization of limestone under the influence of density convection of the sodium chloride and magnesium brines from the Permian evaporate paleobasins.

Keywords: hypergenesis; katagenesis; exchange adsorption; sodium bicarbonate; sodium sulfate; calcium chloride water; geochemistry.

Обменно-адсорбционные взаимодействия между подземными водами и осадочными породами относятся к категории литолого-гидрогеохимических процессов, сочетающих поглощение и воспроизводство растворенного вещества. Обычно такие взаимодействия привлекаются для объяснения происхождения гидрокарбонатных натриевых ($\text{HCO}_3\text{-Na}$), сульфатных натриевых ($\text{SO}_4\text{-Na}$) и хлоридных натриево-кальциевых (Cl-Na-Ca) вод. Эти геохимические типы природных растворов, по терминологии Е.В. Посохова [5], относятся к категории «вторичных», поскольку не могут образоваться за счет прямой экстракции соответствующих солей в связи с их крайне редкой встречаемостью в горных породах. Процессы обменной адсорбции (адс.) применительно к указанным типам подземных вод носят обратимый стехиометрический характер согласно реакциям:



К наиболее важным положениям обменно-адсорбционной концепции в гидрогеохимии, полученным в результате теоретических, натурных и эмпирических исследований [1, 2, 4, 6], относят:

1. Механизм (движущие силы, интенсивность и направленность) ионообменных процессов определяется двумя главными факторами — энергией поглощения (адсорбционной активностью) ионов и их концентрацией в растворе и поглощенном комплексе (ПК) породы.

2. Энергия поглощения катионов снижается с уменьшением их ионных потенциалов, представляющих отношение заряда элементов к их атомному радиусу. Поэтому ионный потенциал участвующих в обменных реакциях щелочноземельных элементов — Ca^{2+} и Mg^{2+} в 2—3 раза выше, чем щелочных — Na^+ и K^+ .

3. Ионообменные свойства глинистых минералов контролируются удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей. Поэтому в ряду алюмосиликатов каолинит — гидрослюда — монтмориллонит одновременно с усложнением структуры минералов и ростом их удельной поверхности (40...800 м²/г) происходит увеличение ёмкости ПК (1...200 ммоль/100 г).

4. Состав адсорбированных терригенными породами катионов изначально определяется геохимией вод бассейнов седиментации. Выделяются два генетических типа ПК — «морской» с соотно-

шением $rNa+rK > rCa$ и «континентальный» — $rCa > rNa+rK$.

5. Кинетика ионообменной адсорбции контролируется процессами конвективно-диффузионного переноса растворённого вещества к поверхности ионообменника и вывода продуктов реакции из литолого-гидрогеохимической системы, т. е. гидрогеодинамической ситуацией в области взаимодействия твёрдого и жидкого компонентов. Тем самым поддерживается неравновесный характер системы за счёт градиентов концентраций катионов как в самом растворе, так и между раствором и двойным электрическим слоем глинистых минералов. Отсюда следует, что зона гипергенеза, открытая для обмена веществом и энергией с внешней средой, наиболее благоприятна для протекания обменно-адсорбционных процессов в терригенных глинистых породах и метаморфизации заключённых в них вод.

мацию зоны гипергенеза, вмещающую HCO_3-Na и SO_4-Na воды на глубинах 50—300 м (рис. 1), и отдельные стратиграфические подразделения карбона, девона и венда с катагенными рассолами $Cl-Ca$ типа на глубинах > 1000 м.

Для определения природы этих дискуссионных по происхождению геохимических типов вод выполнен анализ ПК пород до глубины 5000 м (> 400 проб), термические и рентгеноструктурные исследования, а также натурное физико-химическое моделирование обменно-адсорбционных процессов в системе вода—порода.

HCO_3-Na (содовые) воды представляют собой кислородно-азотный маломинерализованный щелочной раствор с содержанием соды ($NaHCO_3+Na_2CO_3$) до 95% ($1,5$ г/дм³). Поведение Na^+ и Ca^{2+} по мере роста минерализации (М) (рис. 2) имеет разнонаправленный характер: концентрация Na^+ неуклонно растёт ($10...400$ мг/дм³), а содержание Ca^{2+} , напро-

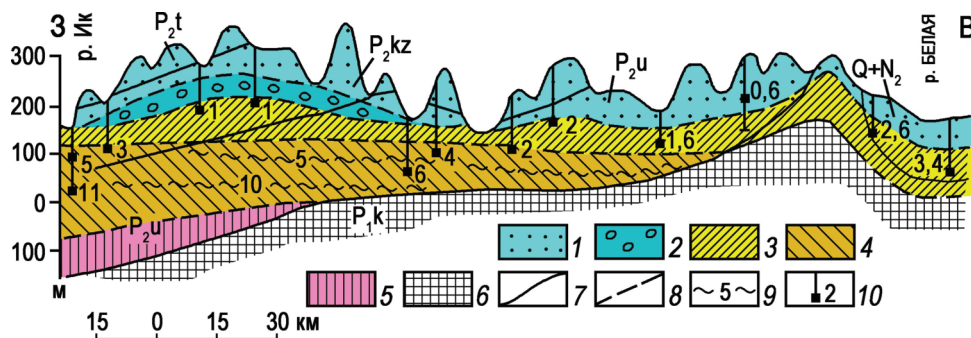


Рис. 1. Гидрогеохимический разрез зоны гипергенеза Волго-Уральского бассейна: 1—5— гидрогеохимические зоны: 1— HCO_3-Ca (М 0,3—1 г/дм³), 2— HCO_3-Na (М 0,5—1,5 г/дм³), 3— SO_4-Ca (М 1—3 г/дм³), 4— SO_4-Na (М 1,5—21 г/дм³), 5— $SO_4-Cl-Ca-Na$ (М 15—40 г/дм³); 6— водоупорные кунгурские отложения; 7—8— границы: 7— водоносных комплексов, 8— гидрогеохимических зон; 9— изоминералы, г/дм³; 10— М воды (г/дм³) в скважине

6. Механизм и кинетика межфазовых взаимодействий на границе глинистый минерал—вода под совокупным влиянием электростатических, адсорбционных и диффузионных сил определяют исключительно высокую скорость протекания обменно-адсорбционных процессов (в опытах минуты — часы).

7. Число катионов, которые могут потенциально поступить в подземные воды из ПК, регламентируется его ёмкостью (ЕПК) и пористостью (n) породы. В реальных условиях гидростратисферы ($ЕПК < 100$ ммоль/100 г, $n = 5—70$ %) масса катионов адсорбционного происхождения в подземных водах может варьировать от нескольких десятых долей до 1—5 моль/дм³ ($20—50$ г/дм³) и более.

Основным объектом исследований являлся Волго-Уральский седиментационный бассейн, выполненный мощными (до 3—5 км и более) толщами палеозоя и позднего протерозоя. Терригенные отложения — главные носители обменно-адсорбционных свойств — слагают верхнепермскую фор-

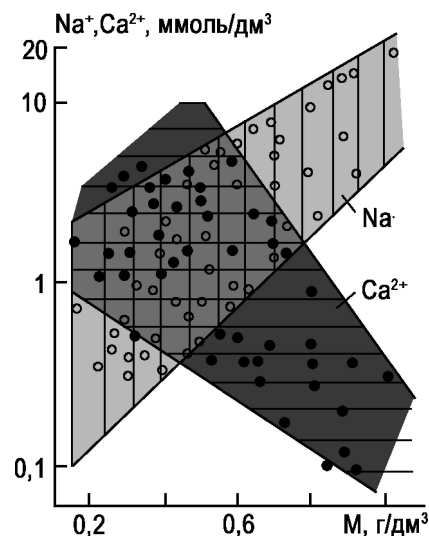


Рис. 2. Поведение Na^+ и Ca^{2+} по мере роста минерализации (М) содовых вод

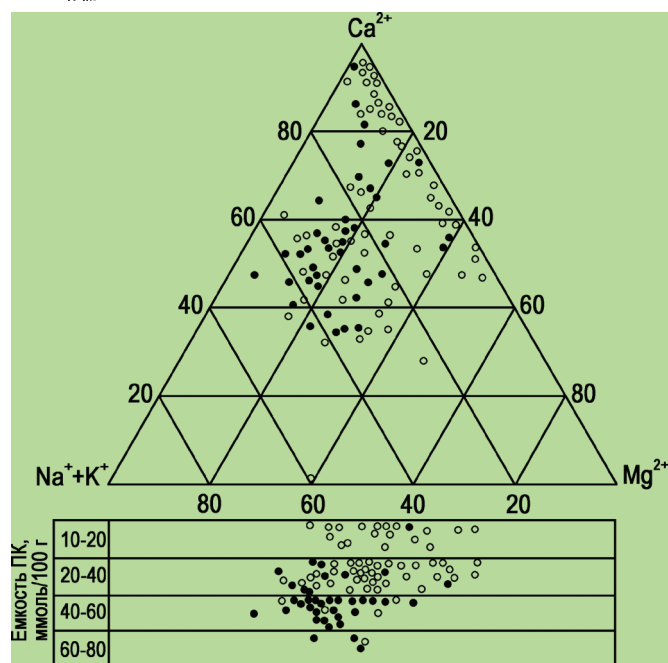


Рис. 3. Состав ПК верхнепермских отложений (залитые значки — глины и аргиллиты, незалитые — песчаники и алевриты)

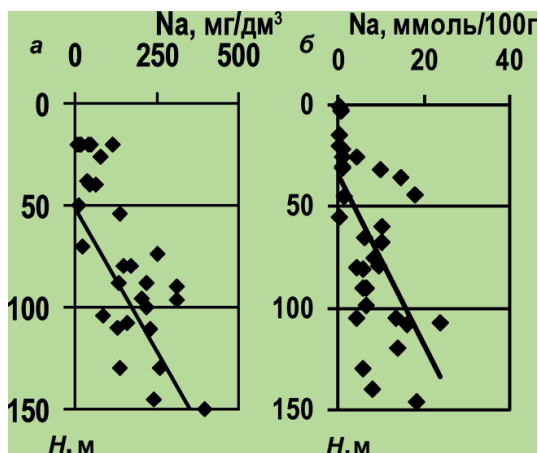


Рис. 4. Изменение с глубиной (H) концентраций Na^+ в подземных водах (а) и ПК (б) верхнепермских пород

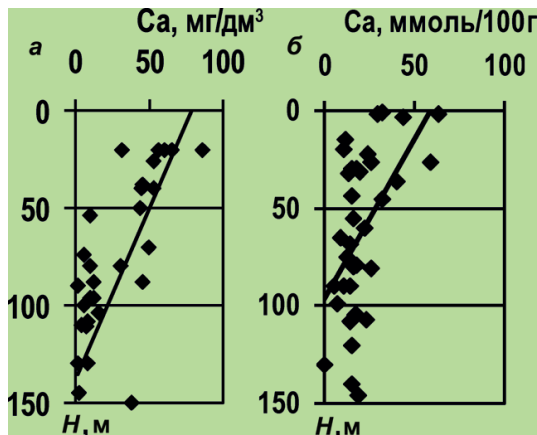


Рис. 5. Изменение с глубиной концентраций Ca^{2+} в подземных водах (а) и ПК (б) верхнепермских пород

тив, уменьшается ($60 \dots 1$ мг/дм³). В подобной ситуации в содовых водах с наиболее высокой М содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ минимально ($10 \text{--} 40$ мг/дм³), тогда как растворимость CaCO_3 , даже при низких концентрациях CO_2 (< 50 мг/дм³), достигает 500 мг/дм³. Все это даёт основание *a priori* предполагать существование природного механизма, регулирующего поступление в раствор Na^+ и одновременный вывод из него Ca^{2+} .

$\text{SO}_4\text{-Na}$ (глауберовые) воды с М до 21 г/дм³ также обладают хорошо выраженной щелочной реакцией среды (рН до 8,8). Содержание Na_2SO_4 увеличивается по мере роста М вод и достигает 8—10 г/дм³ (80 %), а количество иона SO_4^{2-} — 15 г/дм³ (почти 100 %), что в 5—8 раз больше, чем в типичных гипсовых ($\text{SO}_4\text{-Ca}$) водах.

Максимальные концентрации адсорбированных катионов (до 85 ммоль/100 г) свойственны глинам (рис. 3), что связано с гидрослюдисто-сметкитовым составом слагающего их тонкодисперсного глинистого вещества. ЕПК глинистых песчаников ниже, но также довольно высокая — до 40 ммоль/100 г.

Состав адсорбированных ионов контролируется глубиной залегания пород. В самой верхней (< 50 м), наиболее промытой части разреза, соответствующей зоне $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод, в ПК доминирует Ca^{2+} (до 95 % или 1,5 г/100 г), а Na^+ занимает подчинённое положение ($< 0,1$ г/100 г). На больших глубинах (до 150 м) концентрация Na^+ в ПК пород возрастает до 0,5 г/100 г (45 %), а Ca^{2+} , напротив, снижается до 0,1 г/100 г (рис. 4, 5).

Таким образом, по мере увеличения глубины Na^+ и Ca^{2+} в ПК пород и подземных водах ведут себя разнонаправленно. Концентрация Na^+ и в растворе, и в ПК терригенных пород растёт, тогда как Ca^{2+} , напротив, уменьшается и в жидкой, и в твёрдой фазах. Полное соответствие катионного состава ПК пород и заключённых в них вод не оставляет сомнений в том, что главным процессом, обеспечивающим формирование $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод, является обменная адсорбция в системе вода—порода.

Для выяснения кинетики накопления NaHCO_3 и Na_2SO_4 в водах приготавливались многоступенчатые водные вытяжки из проб песчаников с «морским» обликом ПК, отобранных из интервалов залегания содовых и глауберовых вод, с нарастающим соотношением твёрдых и жидких (Т:Ж) фаз (1:2...7:2), когда вода до 7 раз вступала в реакции экстракции карбонатов-сульфатов и катионного обмена Ca^{2+} раствора на Na^+ ПК «свежей» породы. Тем самым моделировался природный литолого-гидрогеохимический процесс метаморфизации воды при её фильтрации через терригенные породы с «морским» (Na) обликом ПК. После каждой из серии многоступенчатых вытяжек производился анализ раствора и ПК участвующей в реакции по-

роды, что позволило количественно оценить массоперенос между Т-Ж фазами. Не останавливаясь на частных вопросах, отметим главные результаты исследований.

На всех стадиях экспериментов в обменных реакциях Ca^{2+} (вода) Na^+ (адс.) сохраняется баланс катионов в гидратированном и адсорбированном состояниях, т. е. они независимо от М и состава раствора носят стехиометрический характер и подчиняются закону действующих масс. Установлена тесная генетическая связь катионов, растворённых в гидрокарбонатных и сульфатных водах, с составом и концентрацией адсорбированных породой оснований (рис. 6). Таким образом, необходимым и достаточным условием образования $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод служит наличие в породах соответственно CaCO_3 и CaSO_4 , а также высоких концентраций в них адсорбированного Na^+ .

Главная причина низкой М кислородно-азотных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод заключается в столь же низкой М ($< 1 \text{ г/дм}^3$) подвергающихся метаморфизации $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод, что в свою очередь связано с невысокими концентрациями в подземных водах CO_2 ($< 30 \text{ мг/дм}^3$), регламентирующего растворимость карбонатов и поступление в раствор щелочноземельных элементов. При этом вновь образующаяся

за счёт катионного обмена $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вода не способна к дополнительной экстракции из пород CaCO_3 , что приводит к замедлению и прекращению обменно-адсорбционных процессов.

В углекислой среде (CO_2 до $2\text{--}3 \text{ г/дм}^3$), свойственной регионам молодой термометаморфической и/или вулканической деятельности (Кавказ, Предкавказье, Предкарпатье и др.), в терригенных отложениях, содержащих CaCO_3 и высокие концентрации Na^+ в ПК, за счёт чередующихся процессов экстракции карбонатного вещества и обменной адсорбции, как доказано опытным путём [4], возможно образование $\text{HCO}_3\text{-Na}$ ($\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$) вод с М до $8\text{--}15 \text{ г/дм}^3$ боржомского и эссентукского типов.

Особые кинетику и гидрогеохимические последствия имеют процессы селективной экстракции и обменной адсорбции в загипсованных глинистых породах, богатых адсорбированным Na^+ . Вопреки утвердившимся представлениям в этой области [5] оказалось, что указанные процессы в системе $\text{SO}_4\text{-Na}$ вода — гипс — Na^+ ПК, как и в случае углекислых содовых вод, не одноактные. Процессы имеют многоступенчатый альтернирующий характер, обеспечивающий аккумуляцию в растворе значительных количеств Na_2SO_4 . Именно благодаря двум взаимосвязанным и взаимообусловленным процессам — катионному обмену, ведущему к появлению в растворе Na_2SO_4 , и последующей экстракции образующейся $\text{SO}_4\text{-Na}$ водой гипса — и происходит аккумуляция Na_2SO_4 и формирование солёных глауберовых вод. Однако, несмотря на большие резервы гипса в породах и Na^+ в ПК их терригенной части, накопление в модельных растворах Na_2SO_4 происходит только до М $14\text{--}16 \text{ г/дм}^3$, что с учётом наличия других солей соответствует максимальной М подземных $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод. После этого растворение гипса завершается и литолого-гидрогеохимическая система приходит в равновесное состояние (рис. 7).

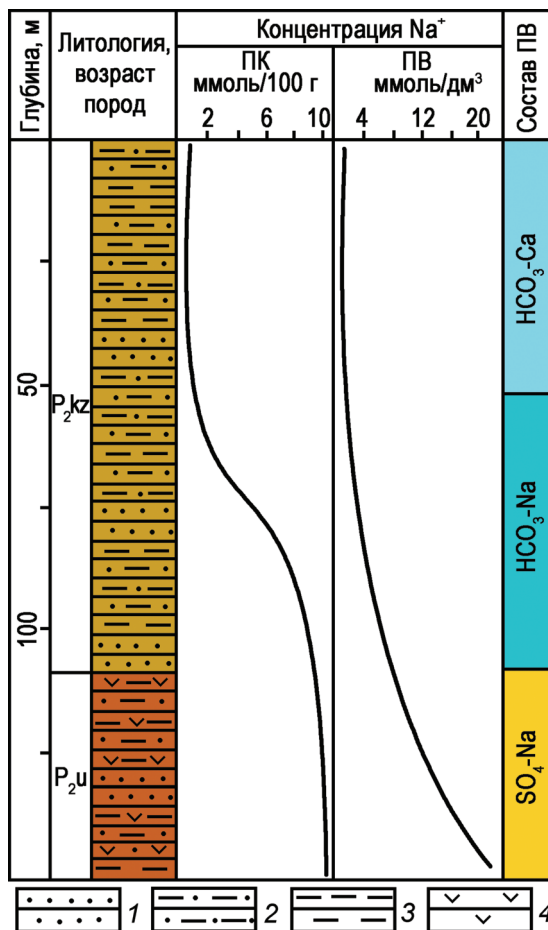


Рис. 6. Поведение Na^+ в ПК верхнепермских пород и подземных водах с глубиной: 1—4— породы: 1—песчаники, 2 — алевролиты, 3— глины, аргиллиты, 4— гипсы

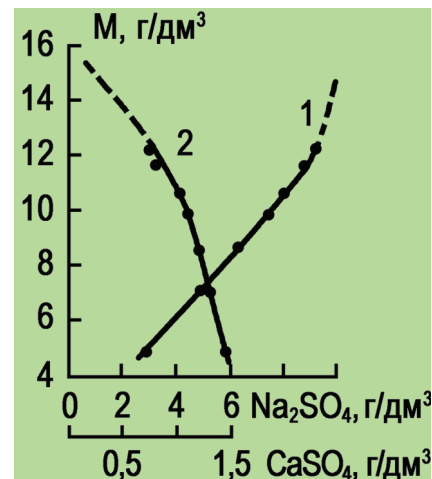


Рис. 7. Поведение Na_2SO_4 (кривая 1) и CaSO_4 (кривая 2) в модельном растворе

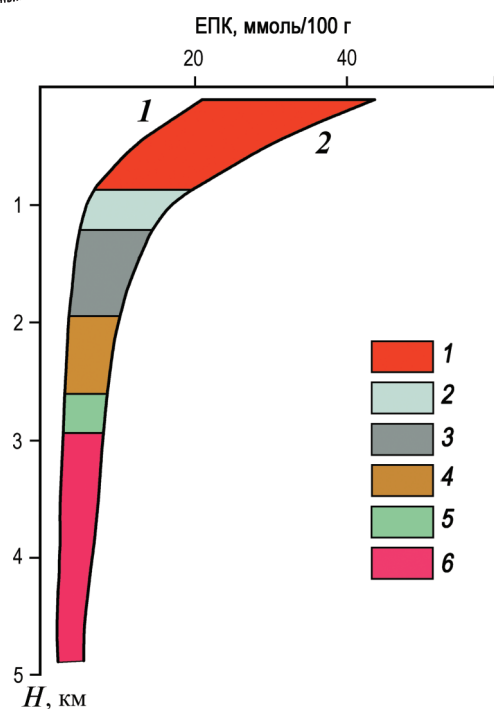


Рис. 8. Изменение ёмкости ПК песчаников и алевролитов (кривая 1), глин и аргиллитов (кривая 2) с глубиной; породы: 1 — пермские, 2 — среднекаменноугольные, 3 — раннекаменноугольные, 4 — девонские, 5 — силурийские, 6 — позднепротерозойские

С погружением терригенных осадков в зоны ката- и метagenеза (на глубину $> 1,0\text{--}1,5$ км) в ходе прогрессивного литогенеза влияние ионообменных процессов на состав подземных вод неизбежно снижается, поскольку параллельно с ростом M рассолов (до 350 г/дм^3) происходит резкое падение адсорбционной активности пород до $1\text{--}5$ ммоль/100 г (рис. 8). Это объясняется упрощением структуры глинистых минералов в ряду монтмориллонит — гидрослюда — каолинит — хлорит под влиянием PT -фактора. Если на глубине до $0,8$ км ёмкости ПК пород еще достаточно для полной метаморфизации слабых рассолов ($M < 50\text{ г/дм}^3$), то на глубинах $1\text{--}2$ км только $5\text{--}10\%$ гидратированных катионов может иметь адсорбционную природу, а на глубинах $3\text{--}5$ км их доля не превысит $1\text{--}3\%$ (рис. 9).

Поэтому обменно-адсорбционные процессы непричастны к образованию рассолов $Cl\text{--}Ca$ типа, доминирующих в осадочном чехле Волго-Уральского бассейна и других платформенных структур.

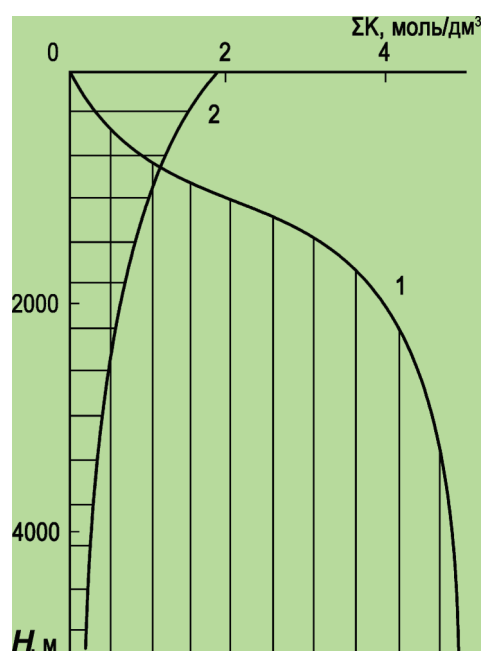


Рис. 9. Соотношение между гидратированными катионами (кривая 1) и адсорбированными катионами, которые потенциально могут поступить из ПК в подземные воды (кривая 2)

Главная их роль в формировании принадлежит не обменной адсорбции в терригенных средах, а метасоматической доломитизации известняков палеозоя и позднего протерозоя, относящейся к категории обменно-абсорбционных взаимодействий. Процесс вторичной доломитизации осуществлялся под влиянием свободной концентрационной конвекции тяжелой (плотность $1,29\text{--}1,37\text{ г/см}^3$) $Cl\text{--}Mg$ маточной рапы (M до $450\text{--}520\text{ г/дм}^3$) из нижнепермских эвапоритовых палеоводоёмов в среду более легких ($1,02\text{--}1,13\text{ г/см}^3$) менее минерализованных (M $30\text{--}150\text{ г/дм}^3$) талассогенных $Cl\text{--}Na$ рассолов [3].

Поскольку литогенез является универсальным фактором, определяющим физико-химическое состояние гидростратисферы, результаты исследований обменно-адсорбционных взаимодействий в системе вода-порода относятся не только к Волго-Уральскому бассейну, но и к другим платформенным геологическим структурам со сходными литолого-гидрогеохимическими условиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 228 с.
2. Гедройц К.К. Избранные научные труды. М.: Наука, 1975. 637 с.
3. Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 4. С. 413–420.
4. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: Гилем, 2013. 356 с.
5. Посохов Е.В. Сульфатные воды в природе. Л.: Гидрометеоиздат, 1972. 166 с.
6. Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров П.С. Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 1971. 596 с.