

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПЛИОЦЕНОВОГО ВОДОНОСНОГО КОМПЛЕКСА (ДЕЛЬТА р. МЕКОНГ, ВЬЕТНАМ) ПОСРЕДСТВОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ¹

© 2022 г. О. А. Лиманцева^а, *, А. Б. Лисенков^б, Лам Хоанг Куок Вьет^б

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, 119991 Россия

^бРоссийский государственный геологоразведочный университет (МГРИ-РГГРУ), Москва, 117997 Россия

*e-mail: wri-lab@geokhi.ru

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Результаты ранее выполненных исследований стабильных и радиоактивных изотопов показали, что подземные воды средне плиоценового водоносного комплекса формируются в основном за счет инфильтрации метеорных вод и их смешения с седиментационными водами морского генезиса. Привлечение термодинамических методов исследования связано с установлением главных факторов формирования гидрохимического облика подземных вод и выделения областей их наибольшего распространения. Термодинамическими расчетами установлена степень геохимической “равновесности” подземных вод с вмещающими породами; определена условная граница распространения процессов взаимодействия инфильтрационных вод с минералами водовмещающих пород и процессов смешения с седиментационными водами; показана значительная роль водовмещающих пород как источника дополнительных ионов кальция, магния и сульфатов в составе подземных вод; уточнен минеральный состав (вторичная минеральная фаза) водовмещающих пород; выделены минералы (микроклин, ломонтит, мусковит, а также гипс и кальцит), определяющие конечный равновесный химический состав водной фазы. Из анализа сформированной равновесно-кинетической модели среднеплиоценового водоносного комплекса (включая область питания и транзита потока подземных вод) в комплексе с полученными ранее данными изотопных исследований выполнено районирование территории исследования по условиям формирования подземных вод (с гидродинамических и гидрохимических позиций) и установлено, что на формирование химического состава вод оказывают климатические (атмосферные осадки – состав и их количество), геолого-гидрогеологические (глубина залегания, область питания, скорость потока подземных вод), геохимические (состав водовмещающих пород) и тектонические (близость к разломам, ориентировка разломов) условия.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, подземные воды, геохимический процесс, гидрогеохимия, система “водовмещающие породы – вода – газы атмосферы”.

DOI: 10.31857/S0321059622010126

ВВЕДЕНИЕ

Объект настоящего исследования – плиоценовый водоносный комплекс, распространенный в дельте р. Меконг (юг Вьетнама). Питание водоносного комплекса происходит на СВ дельты Меконга, разгрузка – в морскую акваторию (Сиамский залив и Восточное море) [5]. Комплекс залегает под четвертичными образованиями, а подстилающие отложения представлены глинами и суглинками нижнего плиоцена. В об-

ластях выклинивания комплекс контактирует с породами мезозой-палеозойского возраста. Климат территории – субэкваториальный муссонный с сухой и жаркой зимой (26°C). Количество осадков – в среднем 2250–500 мм в год, на юге территории – 3500 мм, а на СЗ (граница с Камбоджей) – 1500 мм [14].

На изучаемой территории водовмещающие отложения горизонтов подземных вод нижнего и верхнего ярусов плиоценового водоносного комплекса представляют собой переслаивание толщ песка, алевроитов и супесей, местами с включени-

¹ Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

ем гравия, щебня и дресвы. Это типичный разрез, формируемый в обстановке смены трансгрессий и регрессий моря [16]. Водораздельные толщи представлены глинами и суглинками с неравномерной сплошностью простираения, изменением мощности в среднем от 0 до 30 м (максимально 62.5 м – скв. 208-NB). Мощность водоносного горизонта нижнего яруса плейстоцена, по данным гидрогеологических и инженерно-геологических скважин, меняется от нескольких до 110 м (скв. 218-NB), составляя в среднем ~48 м. Мощность водоносного горизонта верхнего яруса плейстоцена – в среднем ~51 м при диапазоне колебаний 7–122 м. Глубина залегания кровли водоносного комплекса 111–242 м с погружением на ЮВ в сторону Восточного моря и выклиниванием отложений по юго-западному краю. Действительная скорость фильтрации потока составляет 8 м/год [5].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В результате геологической разведки территории, в ходе которой площадь исследования была покрыта сетью инженерно-геологических и гидрогеологических скважин, появилась возможность не только оценки ресурсного потенциала территории, но и изучения генетических предпосылок качественного состава горизонтов подземных вод, предполагаемых в качестве источника питьевого водоснабжения. С этих позиций, имея в арсенале параметры мощности водоносных горизонтов, направление движения потока подземных вод, глубину залегания (как функцию “изолированности” от атмосферных газов), литологический и минералогический состав водовмещающих пород, целесообразно применять фундаментальные геохимические методы для установления первопричин и факторов, контролирующих химический состав подземных вод. В связи с этим был поставлен модельный эксперимент в сопоставлении с данными опробования природного объекта, охватывающего область питания и транзита двух водоносных горизонтов, составляющих комплекс неогеновых отложений.

Априори главные факторы, ведущие к кардинальному изменению солености подземных вод данной области исследования, следующие: минеральный состав водовмещающих пород, вертикальная фильтрация флюидных/атмосферных вод по разломам и процессы смешения с седиментационными водами. Первый приводит к постепенному росту минерализации подземных вод по направлению их движения. Второй и третий приводят к дискретному (локальному) нарушению закономерностей, обусловленных первым фактором. Поэтому цель исследований заключалась в определении регрессионной составляющей геохимических процессов в системе “водовмеща-

ющие породы – вода” по потоку подземных вод в пределах изучаемой площади.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Для анализа процесса формирования качественного состава подземных вод с позиции системы взаимодействия “вода – порода – газы атмосферы” целесообразно привлечение методов физико-химического компьютерного моделирования, позволяющих проследить особенности процессов геохимической эволюции системы. В основу численного моделирования положен программный комплекс “HCh for Windows” (v.4.6) [11, 12]. Его особенность заключается в расчете равновесного состава гидрогеохимических систем по алгоритмам, задаваемым самим пользователем. Таким образом, авторами статьи проводятся схематизация геологических, гидрогеологических, геохимических условий и подготовка входной информации для расчета равновесий по схеме, которая также определяется из гидродинамических условий исследуемой территории.

Последовательность циклических равновесных расчетов опирается на метод проточного реактора [3], подразумевающий разбиение ленты тока на блоки-ячейки, соответствующие шагу моделирования. При этом механизм расчета может базироваться на валовых составах системы – как на “векторах-константах” при изменении внешних условий (температуры, давления, потенциалов вполне подвижных компонентов), так и на векторных переменных, представляющих собой валовый состав равновесной системы (водной, твердой, жидкой и газовой частей), полученный на предыдущем шаге расчета. Можно рассматривать процесс фильтрации воды через породу с двух позиций: изменение породы при пропуске порций воды через нее и изменение водной фазы при прохождении через блок породы. Совместное рассмотрение этих двух изменений дает реальную картину развития геохимических систем с термодинамических позиций.

Моделирование геохимических взаимодействий в системе “вода – порода – газы атмосферы” предполагает знание валового состава ее компонентов.

Формирование среднего минерального состава водовмещающих пород выполнено в два этапа. Сначала определялось процентное соотношение между песками и алевритовыми породами в литолого-геологическом разрезе плиоценового водоносного комплекса (горизонты верхний (n_2^2) и нижний (n_1^2)), а затем минеральный состав песков и алевритов приводился к 100% валового состава пород, поскольку в их составе присутствуют одинаковые минералы.

Пористость пород, как известно, зависит в первую очередь от геометрии каркаса зерен породы и гранулометрического состава. В предельном приближении строение большинства естественных разноразмерных скоплений приближается к ромбоэдрическому, или так называемой “плотной” упаковке [9]. При ромбоэдрической упаковке шаров одного размера пористость равняется 25.95%, а при кубической (“свободной”) – 47.64%. Однако существует понятие “эффективной пористости”, которая при плотной упаковке составляет всего 9.3%. Это различие следует учитывать при рассмотрении движения воды через породу. Применяемая в данной работе схематизация не учитывает проницаемость пород с позиции вязкости жидкости, поэтому для моделирования была принята пористость, соответствующая средней для алевропесчаных пород.

ДААННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исходя из методов формирования модели, описывающей территорию исследования и процесс фильтрации подземных вод в пределах плиоценового водоносного комплекса, задан минеральный состав водовмещающих пород, химический состав инфильтрующихся вод, поровое пространство фильтрации, а также температура и давление вполне подвижных компонентов гидрогеохимической системы – углекислого газа и кислорода (PCO_2 и PO_2).

Минеральный состав песков взят из работы [8] как модальный речных и прибрежных песков Северной и Южной Америки (%): кварц (60); полевые шпаты (10, включая плагиоклаз (3)); тяжелые минералы (5); пироксен, амфибол, слюда (5); обломки пород – глинистые минералы, вулканические стекла, кварц (20).

Согласно [10], основные минералы тяжелой фракции покровных отложений на территории Вьетнама – комплекс весьма устойчивых минералов: турмалин, циркон, рутил, а также лимонит, гематит, магнетит, лейкоксен. В качестве незначительной примеси встречаются эпидот, пироксен, пирит, галенит. Средний минеральный состав тяжелой фракции в районе г. Хошимина представлен (%): ильменитом (18), лейкоксом (13), цирконом (5), турмалином (43), рутилом (6) и лимонитом (15). Следует отметить, что во многих пробах в других районах опробования в весомых количествах (до 33%) присутствует магнетит. Легкая фракция сложена кварцем. Эти данные положены в основу геохимического описания водовмещающих пород плиоценового водоносного комплекса.

Минеральный состав алевритов заимствован из работы [15], он включает в себя (%): каолинит и глинистые минералы (7.5); серицит и парагонит (16.6); кварц (36.7); хлорит и серпентин (8.2); лимонит, гематит, пирит (3.0); кальцит и доломит

(0.5); полевые шпаты (12.6); цеолиты (3.0); титанит и рутил (1.7); карбонатное вещество (0.2).

В целом, для моделирования составлен следующий ряд минералов, валовый состав которых соответствовал алевропесчаным породам с коррекцией (поправкой) на геоморфологические условия изучаемой территории (%): кварц (63.2), альбит (4.4), анортит (4.4), санидин (6.8), микроклин (2.8), каолинит (1.2), парагонит (1.6), антигорит (1.6), рутил (1.1), диксит (0.2), галлуазит (0.2), иллит (0.2), анальцит (0.2), ломонтит (0.2), циркон (0.9), ильменит (1.8), мусковит (1.2), бейделлит (0.2), хлорит (0.9), сапонит (0.1), пироксен (энстатит (0.8), диопсид (0.8)), доломит (0.8), кальцит (0.4), аннит (0.2), магнетит (0.2), биотит (0.4), флогопит (0.1), гематит (0.2), пирит (0.1), титанит (0.1), антофиллит (1.6), углерод (0.04). В качестве источника хлора использован галит (0.1%).

Кислотно-щелочные условия для морских вод (pH в среднем 7.5–8.4) контролируются карбонатной буферной системой [1]. В зависимости от глубины окислительно-восстановительные условия меняются в широких пределах: Eh от –0.1 до +0.3 В [9] (рис. 1).

Средний химический состав вод мирового океана, по [6], следующий (мг/л): Na^+ (10764), K^+ (387), Mg^{2+} (1297), Ca^{2+} (408), Cl^- (19353), SO_4^{2-} (27014), HCO_3^- (143).

Состав атмосферных осадков взят для районов избыточного увлажнения [13] (мг/л): Cl (4.1), SO_4^{2-} (5.0), HCO_3^- (5.0), NO_3^- (0.4), Ca^{2+} (0.8), Mg^{2+} (0.6), Na^+ (3.0), K^+ (0.5), NH_4^+ (0.5). pH – 5.6.

Поровое пространство по “пропускной” способности приравнено к активной пористости, т.е. 20%.

Средняя плотность водовмещающих пород принята по кварцу как по доминирующему минералу алевропесчаных пород (2.65 г/см³). Существует понятие объемной плотности пород с учетом порового пространства. Связь между объемной плотностью δ и плотностью δ_0 выражается через пористость n , д.е.: $\delta = \delta_0(1 - n)$. Поэтому если принять $n = 0.2$, то $\delta = 2.12$ г/см³. Тогда соотношение масс водовмещающей породы (Т) и воды (Ж) при допущении плотности подземных вод, равной 1 г/см³, будет равно 10.6.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Перед моделированием системы “вода–породы–газы атмосфера” выполнен подбор PCO_2 и PO_2 , формирующих Eh–pH-обстановку смешения атмосферных осадков и морской воды, соответствующую кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным условиям “нормальной океанической воды” (pH 7.8, Eh 200 мВ).

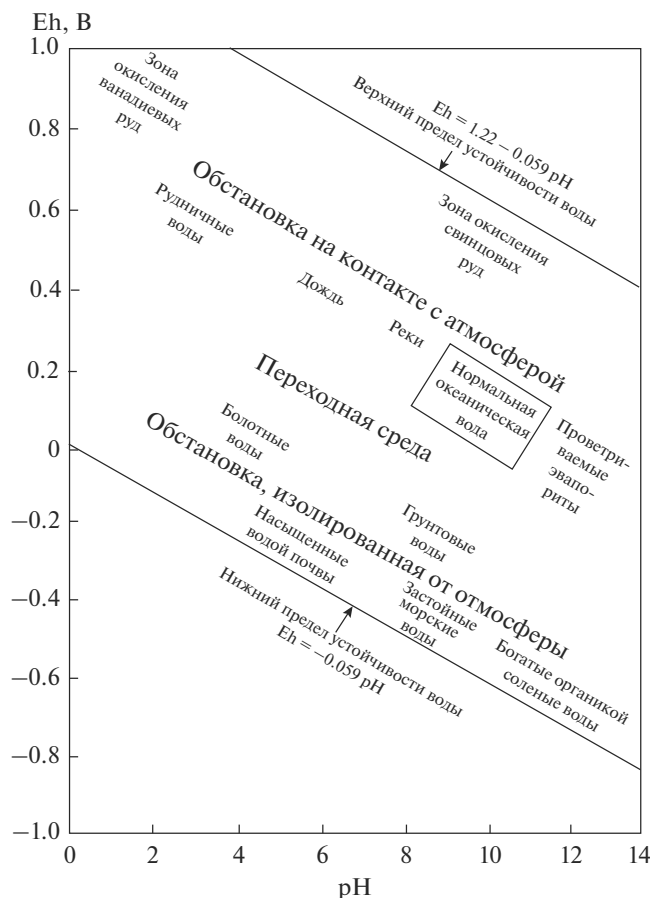


Рис. 1. Схема распределения некоторых природных обстановок в координатах pH–Eh по [9] с выделенной областью морских вод.

Подбор осуществлялся через термодинамический расчет равновесного состава морской воды с газами атмосферы (CO₂ и O₂). В результате перебора пары значений PCO₂ и PO₂ при lg PCO₂ = -3.76 и lg PO₂ = -41 значения pH и Eh соответствовали условиям “нормальной океанической воды”.

При соотношении (1 л атмосферной воды) + (0.01 л морской воды) гидрохимический тип “смеси” уже становился “морским” с минерализацией 0.38 г/л. При сопоставлении результатов термодинамических расчетов составов смешения (тогда атмосферных осадков и морской воды в различных пропорциях при lg PCO₂ = -3.76 и lg PO₂ = -41) с аналитическими данными химического состава подземных вод нижнего и верхнего горизонтов плиоценового водоносного комплекса (табл. 1) становится очевидным значительная роль водовмещающих пород как источника дополнительных ионов кальция, магния и сульфатов, доминирующих в реальных составах.

В ходе изотопных исследований [5] установлено, что подземные воды верхнеплиоценового водоносного горизонта формируются в основном за счет инфильтрации метеорных вод. Минерализованные воды формируются в результате смешения инфильтрационных (пресных и изотопно-легких) и седиментационных вод, изначально имеющих морской генезис. Следует подчеркнуть, что те и другие воды до смешения представляют собой результат взаимодействия с вмещающими их породами.

К этим двум “крайним” факторам добавляется условие повышенной минерализации за счет сульфат-иона и магния с кальцием.

На сульфатность подземных вод оказывают влияние Eh, наличие источника сульфатов в породах, а также присутствие органики. Главный источник сульфат-иона – гипсы и ангидриты. Сульфидные минералы (пирит и др.) окисляются в зоне активного водообмена, где есть растворенный кислород, по схеме: $FeS_2 + H_2O + 3O_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 4e$.

Источники кальция – карбонатные, сульфатные, а также силикатные породы (кальциевые полевые шпаты) при их растворении и выщелачивании в присутствии углекислого газа. То есть этот процесс контролируется PCO₂.

Поскольку подземные воды горизонта формируются за счет погребенных вод морского генезиса, то нельзя не предположить в этих условиях наличие ионного обмена между натрием и магнием поровых вод и кальцием глинистых пород, собственных системам “морская вода – глинистая порода”. Данный процесс может вносить изменения в состав подземных вод в сторону увеличения содержания кальция при процессах смешения инфильтрующихся вод и поровых морских вод.

Источники магния – в основном доломиты и магнезиальные минералы пород (основных и ультраосновных).

В результате подбора PCO₂ и PO₂ значения lg PCO₂ = -3.76 и lg PO₂ = -41 устанавливаются в системе “вода атмосферная – морская вода” в различных пропорциях их смешения (1 : 0.01–1 : 2.59) Eh 225–202 мВ и pH 7.45–7.85, что соответствует условиям океанической воды. С этими значениями давления вполне подвижных компонентов выполнен термодинамический расчет взаимодействия атмосферной воды с минералами водовмещающих пород при различных значениях отношения Т/Ж, включая натурное – 10.6.

В табл. 2 приведены равновесные составы водной фазы, полученные в результате модельной имитации фильтрации атмосферных осадков по водовмещающим породам плиоценового водоносного комплекса от области питания в сторону транзита с постепенным замедлением скорости потока подземных вод.

Таблица 1. Сравнение гидрохимического состава природных вод с модельным составом (АВ – атмосферные воды, МВ – морские воды)

Состав природных вод	Модельный состав	Соотношение объемов АВ и МВ в смеси
$M0.46 \frac{HCO_3 74 SO_4 22}{Na 42 Mg 29 Ca 23} pH 8.1$	$M0.37 \frac{Cl 88 SO_4 10}{Na 76 Mg 18 Ca 4} pH 7.45$	АВ + МВ = 1 + 0.01
$M0.54 \frac{HCO_3 91}{Na 87} pH 7.89$	$M0.72 \frac{Cl 89 SO_4 10}{Na 77 Mg 18 Ca 3.7} pH 7.5$	АВ + МВ = 1 + 0.02
$M1.3 \frac{Cl 70 HCO_3 22}{Na 59 Mg 23 Ca 17} pH 8.73$	$M1.42 \frac{Cl 89.9 SO_4 9.5}{Na 77 Mg 17.7 Ca 3.6} pH 7.59$	АВ + МВ = 1 + 0.04
$M5.92 \frac{Cl 91}{Mg 36 Ca 30 Na 29} pH 2.8$	$M5.96 \frac{Cl 90 SO_4 9.4}{Na 77 Mg 17.7 Ca 3.5} pH 7.9$	АВ + МВ = 1 + 0.21
$M6.79 \frac{Cl 84 SO_4 12}{Na 69 Mg 19 Ca 11} pH 7.64$	$M6.65 \frac{Cl 90.3 SO_4 9.4}{Na 77 Mg 17.7 Ca 3.5} pH 7.93$	АВ + МВ = 1 + 0.25
$M20.78 \frac{Cl 87 SO_4 13}{Na 70 Mg 22} pH 5.6$	$M20.84 \frac{Cl 90.5 SO_4 9.4}{Na 77 Mg 17.6 Ca 3.4} pH 7.88$	АВ + МВ = 1 + 1.52 Образование доломита – 1.54×10^{-4} моль
$M24.93 \frac{Cl 98}{(Na + K) 74 Mg 20} pH 8.0$	$M24.97 \frac{Cl 90.5 SO_4 9.4}{Na 77 Mg 17.6 Ca 3.4} pH 7.85$	АВ + МВ = 1 + 2.59 Образование доломита – 2.04×10^{-4} моль

Расчеты показали, что вторичный минеральный состав водовмещающих пород – микроклин, кварц, гипс, гетит, альбит, кальцит, ломонтит, рутил, родохрозит, мусковит. Состав водной фазы по мере роста соотношения Т/Ж меняется в последовательности: гидрокарбонатно-натриевый, гидрокарбонатно-сульфатно-натриевый, гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридно-натриевый, сульфатно-хлоридно-натриевый, хлоридно-натриевый. При условной аналогии параметра Т/Ж и интенсивности водообмена [2] гидрохимический тип модельного раствора соответствует прямой гидрохимической зональности подземных вод с постепенным увеличением минерализации и закономерным изменением химического состава подземных вод.

Корреляционный анализ матрицы термодинамических расчетов показывает положительную связь накопления кальция, магния и сульфатов со всеми вторичными минералами, с Т/Ж и Eh и обратную – с рН (рис. 2). Высокий коэффициент корреляции сульфатов с ломонтитом, микроклином и Eh (0.74, 0.70 и 0.63 соответственно) может свидетельствовать о связи с зоной выветривания системы “вода – порода – газы атмосферы”, где формируются условия для образования вторичных минералов.

Резкий спад содержания сульфатов (рис. 3) в пошаговой развертке термодинамических расчетов связан с началом образования гипса. Стабилизация химического состава в целом происходит

при значениях Т/Ж > 50. При этом минерализация раствора достигает 520 г/л.

Концентрация сульфатов ~22 г/л при Т/Ж > 57.8 обеспечивается присутствием пирита в породе в количестве 0.1% и образованием гипса как вторичного минерала.

На рис. 4 показаны минералы, интенсивность образования которых при определенном значении Т/Ж меняется.

Именно эти минералы (микроклин, ломонтит, мусковит, а также гипс и кальцит) начинают “конкурировать” в зоне замедленного водообмена, определяя тем самым конечный химический состав водной фазы.

При значении Т/Ж = 10.6 в термодинамически равновесной системе “вода – порода – газы атмосферы” минерализация модельного раствора достигает 48 г/л. Химический состав по формуле

Курлова $\left(M_{48.3} \frac{SO_4 65.8 Cl 33.8}{Na 99.8} pH 8.7, Eh 0.152 \right)$ – хлоридно-сульфатный натриевый.

Зная скорость фильтрации подземных вод, отношение Т/Ж можно скорректировать с позиции интенсивности водообмена. Принимая за ячейку моделирования блок породы весом 100 кг с объемной плотностью 2.12 г/см³, получаем куб с ребром 36.13 см. Тогда для составления ленты тока протяженностью 8 м потребуются 22.14 блоков. Столько же порций воды пройдет через один блок породы за год. Отсюда значение Т/Ж разделим на 22.14 и получим отношение, отве-

Таблица 2. Результаты термодинамических расчетов системы “атмосферные осадки – породы плиоценового водоносного комплекса” при различных отношениях Т/Ж

Состав равновесной системы	Т/Ж										
	11.216	9.346	6.491	5.409	2.608	1.509	1.258	0.500	0.068	0.023	0.019
Твердая фаза, моль											
Альбит	2.795	2.328	1.614	1.343	0.638	0.357	0.291	0.093	0.000	0.000	0.000
Кальцит	2.127	1.773	1.231	1.026	0.495	0.286	0.239	0.096	0.013	0.004	0.004
Гетит	3.405	2.837	1.970	1.642	0.792	0.458	0.382	0.154	0.021	0.007	0.006
Гипс	3.758	3.131	2.173	1.810	0.868	0.496	0.411	0.153	0.014	0.005	0.004
Ломонтит	0.642	0.536	0.373	0.312	0.155	0.096	0.083	0.046	0.012	0.004	0.003
Микроклин	111.353	92.798	64.452	53.716	25.934	15.045	12.555	5.120	0.726	0.243	0.203
Мусковит	0.264	0.220	0.153	0.127	0.061	0.036	0.030	0.012	0.002	0.001	0.000
Квац	4.511	3.759	2.611	2.175	1.049	0.607	0.506	0.203	0.027	0.009	0.008
Родохрозит	0.447	0.372	0.258	0.215	0.104	0.060	0.050	0.020	0.003	0.001	0.001
Рутил	0.551	0.459	0.319	0.266	0.128	0.074	0.062	0.025	0.003	0.001	0.001
Жидкая фаза, мг/л											
Ca	15.93	9.99	4.22	2.84	0.73	0.37	0.31	0.20	0.24	0.57	0.70
Mg	3.70	2.33	0.98	0.65	0.15	0.06	0.04	0.02	0.03	0.14	0.19
Na	16596	13271	8726	7158	3498	2273	2022	1370	473	160	134
K	15.29	12.23	8.04	6.60	3.23	2.11	1.88	1.29	1.66	3.48	4.00
HCO ₃	177	209	284	328	560	778	851	1151	734	304	261
SO ₄	22822	18198	11856	9655	4398	2493	2068	822	114	41	35
Cl	8666	6910	4503	3667	1672	948	787	314	45	18	16
Минерализация, г/л	48.30	38.61	25.38	20.82	10.13	6.50	5.73	3.66	1.37	0.53	0.45
pH	8.735	8.820	8.978	9.053	9.322	9.485	9.529	9.677	9.519	9.163	9.099
Eh (В)	0.152	0.147	0.138	0.134	0.118	0.109	0.107	0.098	0.107	0.127	0.131

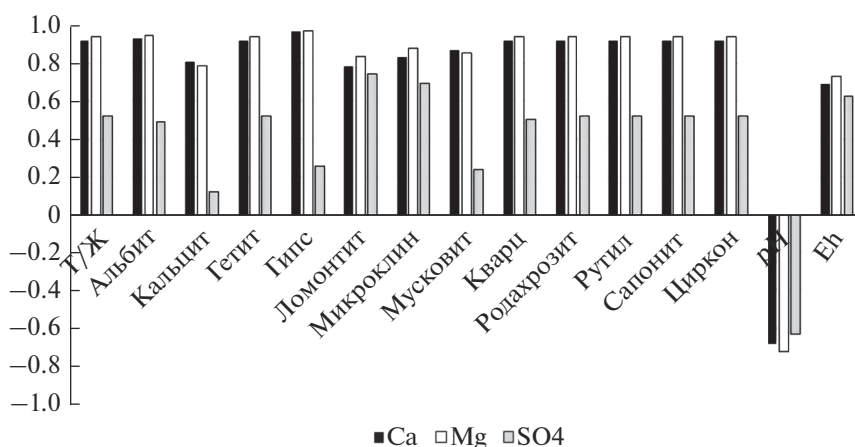


Рис. 2. Корреляционная диаграмма матрицы термодинамических расчетов.

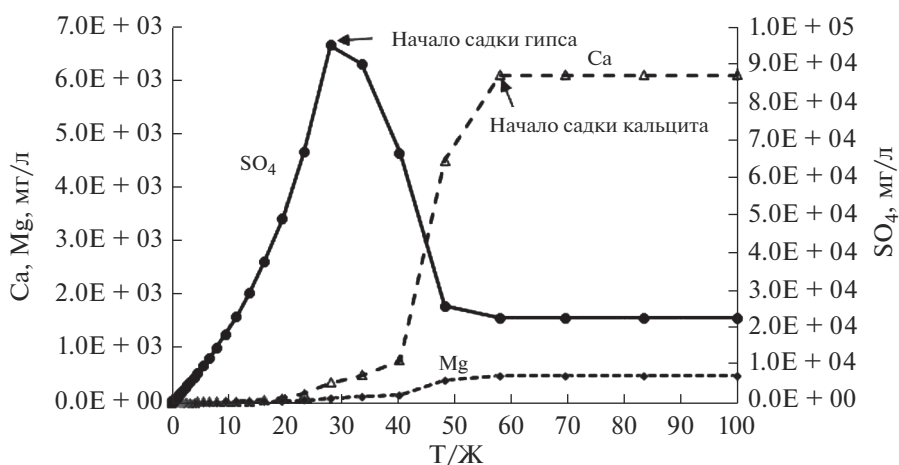


Рис. 3. Изменение Ca, Mg и SO_4 на фоне изменения параметра Т/Ж.

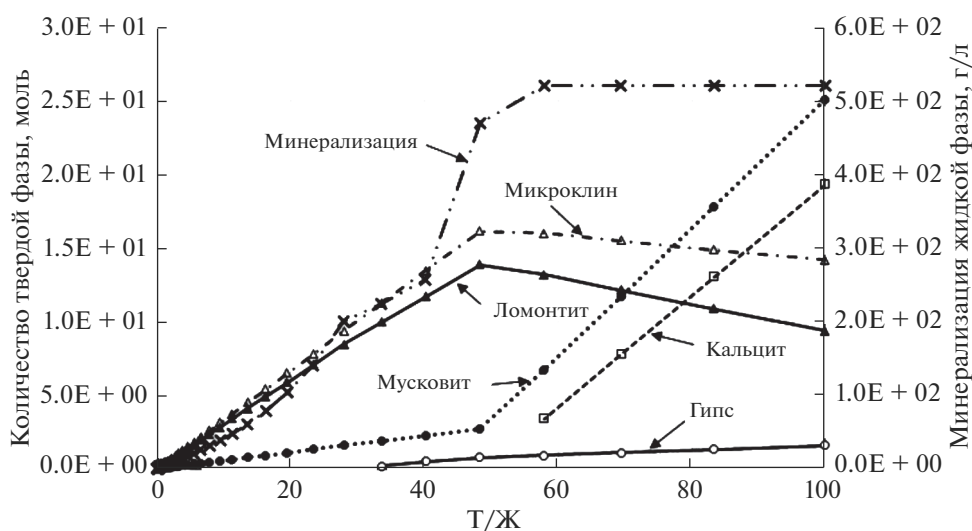


Рис. 4. Образование отдельных твердых фаз и формирование минерализации раствора на фоне изменения Т/Ж.

чающее скорости движения подземных вод (8 м/год) и активной пористости 20%, а именно 0.48. Модельный состав раствора при $T/J = 0.48$ – сульфатно-гидрокарбонатный натриевый $(M_{3.66} \frac{\text{HCO}_3 42 \text{SO}_4 38.2 \text{Cl} 9.8}{\text{Na} 99.9} \text{pH} 9.68, \text{Eh} 0.098)$ с минерализацией 3.66 г/л. Такой состав характерен для областей питания на СВ территории и в области выклинивания водоносных отложений на 3, где происходит разбавление подземных вод инфильтрующимися атмосферными осадками вдоль контакта с палеозой-мезозойскими отложениями. Из минералов вторичной минеральной ассоциации, существенно влияющих на скорость роста минерализации модельного раствора, нужно выделить альбит. До начала его садки ($T/J < 0.169$) тангенс наклона линии минерализации

(относительно оси Т/Ж) составлял 16.9, а после – 2.5 (рис. 5).

Данная серия итерационных термодинамических расчетов на фоне роста Т/Ж выявляет наличие участка повышения концентраций гидрокарбонат-иона в водной фазе и одновременного повышения рН раствора и снижения Eh. Смена роста концентраций HCO_3 -иона постепенным снижением происходит при значении $T/J = 0.5$, при этом Eh начинает расти (табл. 2). Поскольку парциальное давление PCO_2 и PO_2 поддерживалось постоянным, то данное явление происходит в силу внутренних ионно-обменных процессов моделируемой системы. Список наиболее “мобильных” компонентов водного раствора, имеющих перегиб концентрационных линий на данном участке, следующий: Al^{3+} , AlOH^{2+} , AlO^+ ,

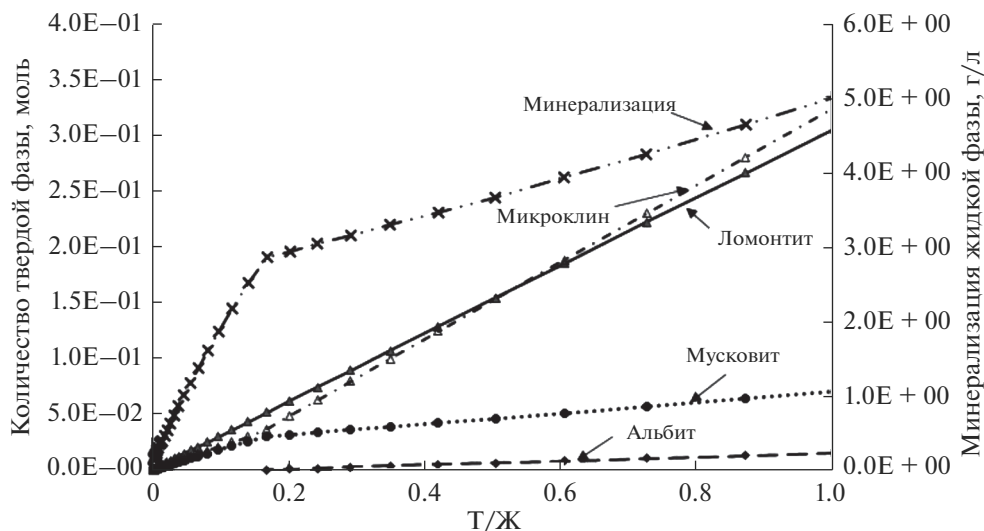


Рис. 5. Образование отдельных твердых фаз на фоне изменения Т/Ж в диапазоне 0–1.

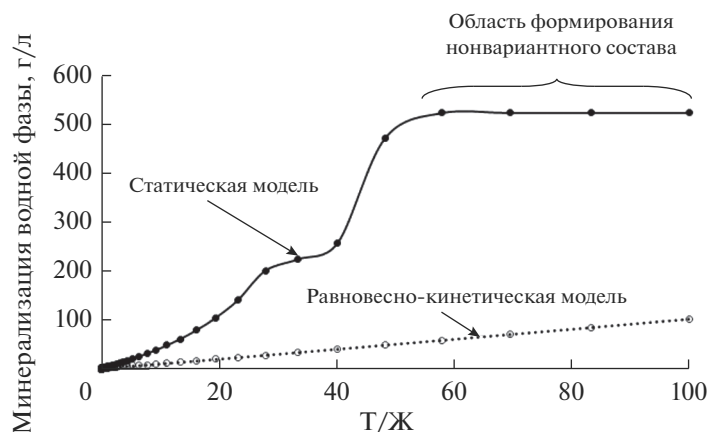


Рис. 6. Сравнение роста минерализации в двух моделях.

AlO^{2-} , $\text{Al}(\text{CO}_3)^{2-}$, AlHCO_3^{2+} , CO_3^{2+} , CaOH^+ , CaSO_4 , CaHCO_3^+ , FeO_2^- , K^+ , KCO_3^- , Mg^{2+} , MgCl^+ , MgSO_4 , MgHCO_3^+ , Mn^{2+} , NH_4^+ , NH_3 , H_3SiO_4^- . Следует также отметить, что перегиб линий приходится на одинаковое мольное количество двух твердых фаз – ломонтит и микроклин, а также на минерализацию 3.66 г/л, что свойственно зоне погружения водовмещающих толщ при удалении зоны погружения от области питания (вблизи скв. 22-III-NB).

Таким образом, вклад водовмещающих пород в формирование химического состава вод неогенового комплекса ограничивается предельной минерализацией в 3.7 г/л и сульфатно-гидрокарбонатным натриевым гидрохимическим типом вод. Этот расчет проведен без учета скорости растворения минералов водовмещающих пород.

При термодинамическом моделировании метод учета степени протекания реакций растворения минералов, предложенный Б.Н. Рыженко [2], позволят перейти от чисто термодинамической системы к равновесно-кинетической, максимально приближающей результаты расчета к реальным условиям формирования природных вод. Расчеты показали значительное снижение скорости роста минерализации водной фазы на фоне роста отношения Т/Ж (рис. 6). Это отражает ситуацию низких скоростей химических реакций моделируемой системы, когда минералы породы медленно растворяются и рост минерализации раствора напрямую зависит от времени.

При $T/J = 0.48$ модельный состав раствора – гидрокарбонатно-хлоридный натриевый с минерализацией 0.94 г/л $\left(M_{0.94} \frac{\text{Cl}164\text{HCO}_335}{\text{Na}99} \text{pH}9.1, \right.$

Eh0.129). Аналогичный состав наблюдается в скв. 215-III-NB на ЮЗ территории вблизи разломной зоны, выполняющей функцию области питания, — $M_{0,95} \frac{Cl49HCO_343}{Na85}$ рН7.3. Повышенная щелочность модельного раствора обусловлена доминированием карбонатных анионов CO_3^{2-} — 3.48×10^{-4} моль, HCO_3^- — 4.7×10^{-3} моль, в меньшей степени SO_4^{2-} -ионом — 5.6×10^{-5} моль и кремнием SiO_2 — 5.56×10^{-5} моль и одновременно низким содержанием железа (10^{-13} моль) и алюминия (10^{-9} моль) как образующих слаборастворимые гидроокислы. Из вторичных минералов добавляется каолинит, входящий в модельный состав водовмещающей породы.

Наблюдаемая в наиболее погруженной центральной части разреза повышенная минерализация (до 21 г/л) обусловлена фактором смешения инфильтрующихся атмосферных осадков и седиментационных вод морского генезиса. Если рассматривать седиментационные воды как “запечатанные” морские воды в отложениях палеогена, то при современных геолого-гидрогеологических условиях (пористость водовмещающих пород, температура и давление, учитываемые при термодинамических расчетах) поровый раствор должен иметь минерализацию до 94 г/л и сульфатно-хлоридный (соответственно 26–63%) натриевый (99%) состав. Скорость растворения минералов влияет на снижение минерализации до 47 г/л. В обоих вариантах доля процесса смешения прореагировавших с породами атмосферных осадков и метаморфизованной морской воды составит ≤50%.

Немаловажный фактор, влияющий на изменение минерализации, — скорость фильтрации подземных вод, определяющая время контакта фильтрующейся воды с минеральной поверхностью порового пространства пород. На базе изотопной картосхемы возраста подземных вод [5] рассчитаны ленты тока с определением скорости фильтрации. При среднем значении 8 м/год диапазон составил от 3.5 до 20 м/год. Согласно методике перевода модельного параметра Т/Ж в циклы водообмена, косвенно отражающего скорость фильтрации, полученный диапазон скоростей фильтрации 3.5–20 м/год будет в модели отождествляться с диапазоном значений Т/Ж 0.19–1.09). Минерализация модельного раствора вырастет соответственно с 2.86 до 5.7 г/л, а с учетом степени протекания химических реакций — с 0.55 до 2.12 г/л. Таким образом, в статической модели “процент участия” фактора растворения минералов водовмещающих пород в формировании солёности подземных вод составляет ~25% от максимально наблюдаемой минерализации в центральной части изучаемой территории (21 г/л), а в

равновесно-кинетической ~10%; т. е. процессы смешения доминируют в группе факторов, определяющих состав подземных вод комплекса на современном этапе их формирования.

Следует отметить, что подгоризонты плиоценового водоносного комплекса — места, хорошо изолированные друг от друга, поскольку минерализация в отдельных скважинах различается на >10 г/л. Это наблюдается в центральной части изучаемой территории. Общее направление роста минерализации в обоих подгоризонтах происходит с СЗ на ЮВ (дельта крайней правой протоки р. Меконг — Мй-Тхань) (рис. 7).

Картосхема изменения минерализации построена по геостатистической интерполяции “Кокригинг” на случай многопеременных данных без ввода на границе областей питания значения минерализации атмосферных осадков. Из рис. 7 видно, что минерализованные воды образуют своеобразную котловину за счет прибрежного фактора разубоживания (береговая линия Восточного моря) по разломам северо-восточного простираения.

Разные условия формирования двух подгоризонтов прослеживаются и по значениям рН (рис. 8).

Кислотно-щелочные условия нижнего подгоризонта согласуются с двумя главными факторами формирования солевого состава подземных вод — атмосферное питание (рН 3–4, кислая реакция воды) и диффузионное смешение потока подземных вод с погребенными морскими водами на ЮВ территории (рН 8). Понижению кислотности также способствует повышение парциального давления CO_2 ($PCO_2 > 10^{-2}$ Па) и наличие органики.

Верхний подгоризонт в центральной части исследуемой территории отличается значительным диапазоном колебаний рН — от 5.6 до 8.72, что может быть связано с близостью опробованных скважин к разломам, которые выполняют функцию транзита как сверху, так и снизу.

Вместе с тем сравнительный анализ схем распределения общей минерализации и рН подземных вод показывает некоторую степень независимости этих двух параметров, что подтверждается незначительным коэффициентом корреляции, равным –0.17. Таким образом, в целом смена гидрохимического типа с содового на хлоридно-натриевый (с позиции одновременного роста минерализации водного раствора) не является приоритетным фактором в установлении кислотно-щелочных условий водоносного горизонта.

Ввиду высокой щелочности модельного раствора дополнительно выполнен расчет с постепенным увеличением PCO_2 как одного из главных факторов, напрямую влияющих на рН раствора. Шаг увеличения $lg PCO_2$ составил 0.03n при диапазоне от –3.76 до –1.96. При этом рН раствора

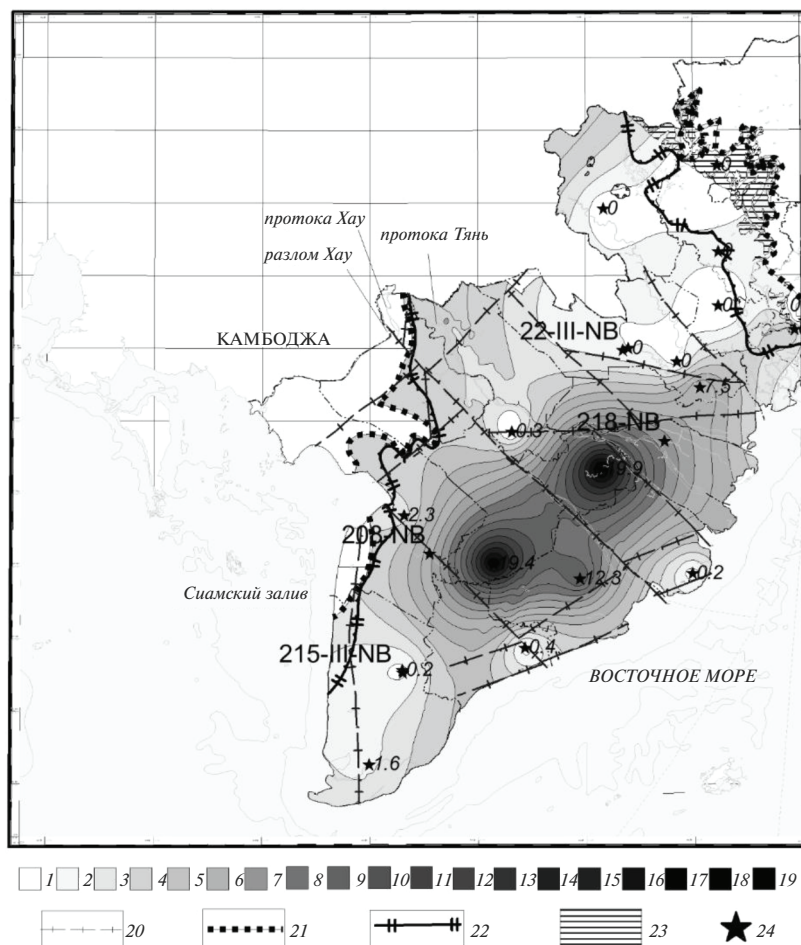


Рис. 7. Схема изменения минерализации (г/л) верхнеплиоценового водоносного горизонта (усредненные данные по двум подгоризонтам n_2^2 и n_1^2): 1 – 0–1; 2 – 1–2; 3 – 2–3; 4 – 3–4; 5 – 4–5; ...; 19 – 18–19; 20 – разломы; 21 – граница нижнеплиоценового водоносного горизонта; 22 – граница верхнеплиоценового водоносного горизонта; 23 – отложения плиоценового возраста; 24 – фактические значения минерализации.

снижился с 9.0 до 7.6, а минерализация выросла с 0.95 до 1.4 г/л (рис. 9). Как отмечено выше, природный состав подземных вод плиоценового комплекса с минерализацией 0.95 г/л имел рН 7.3 с преобладанием Cl-иона в анионной части. В модельном же растворе с рН 7.6 преобладает HCO₃-ион ($M_{1.4} \frac{HCO_3 48 Cl 143}{Na 70} pH 7.6$). Таким образом, в природных условиях в установлении величины рН раствора существенную роль играет Cl-ион. Это объясняется и тем, что по способности снижать рН подземных вод соляная кислота ($K_{дис}^{25} HCl = 1 \times 10^7$) доминирует над угольной ($K_{дис}^{25} H_2CO_3 = 4.36 \times 10^7$).

Таким образом, можно выполнить районирование территории по условиям формирования солёности и гидрохимического типа подземных вод плиоценового водоносного комплекса: это

северо-восточная, центральная и юго-западная части территории исследования. Границы между ними – разломы северо-западного простирания.

Северо-восточная область характеризуется классическими параметрами краевой части артезианского бассейна с линейной областью питания предгорной части и планомерным погружением водопроницающих пластов горных пород по потоку инфильтрации и транзита атмосферных осадков. Здесь формируются преимущественно кислые (рН < 6) содовые воды метеорного генезиса.

Центральная часть отличается нестабильным изменением кислотно-щелочных условий в латеральном и вертикальном разрезах, а также сложным генезисом гидрогеохимического типа и минерализации подземных вод среднеплиоценового водоносного комплекса.

В юго-восточной части происходит “стабилизация” условий трансформации подземных вод

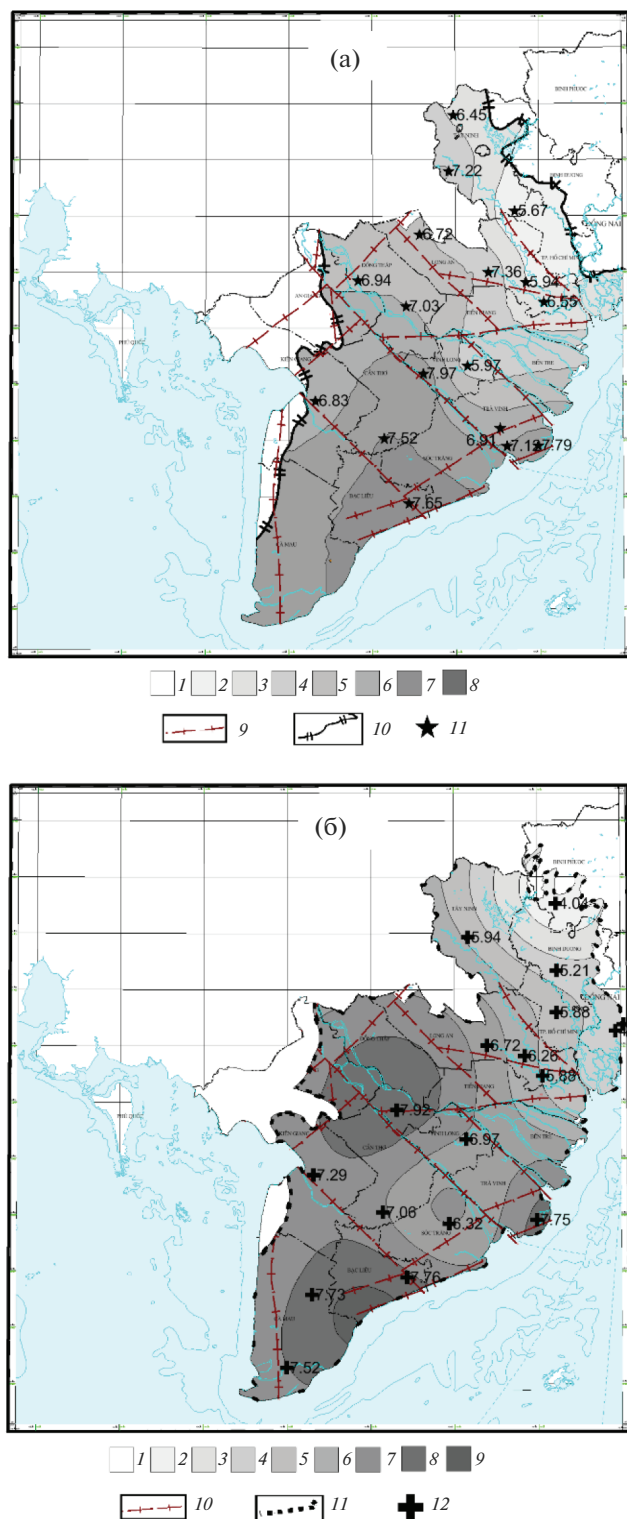


Рис. 8. Изменение величины pH в водоносных горизонтах нижнего (а) и верхнего (б) ярусов плиоценового водоносного комплекса: а: 1 – 6.0–6.2; 2 – 6.2–6.4; ...; 8 – 7.4–7.6; 9 – разломы; 10 – граница нижнеплиоценового водоносного горизонта; 11 – фактические значения pH; б: 1 – 4.0–4.5; 2 – 4.5–5.0; 3 – 5.0–5.5; ...; 9 – 8.0–8.5; 10 – разломы; 11 – граница верхнеплиоценового водоносного горизонта; 12 – фактические значения pH.

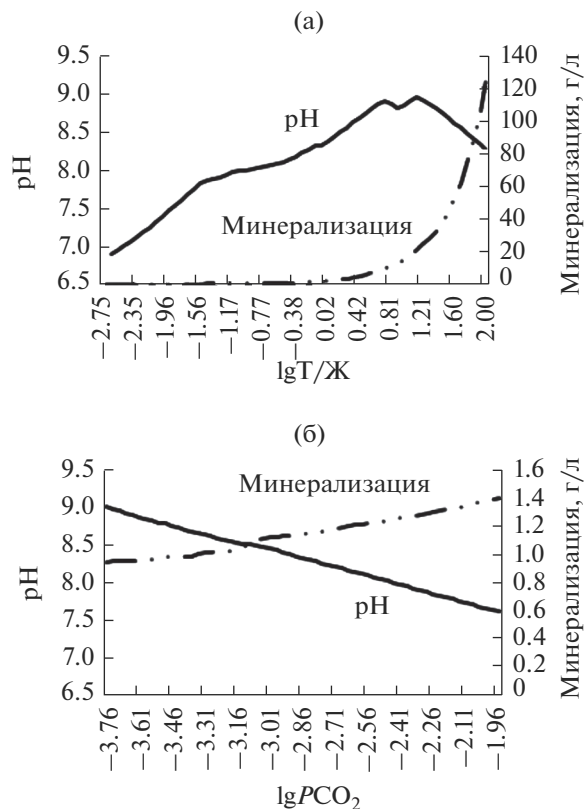


Рис. 9. Изменение pH и минерализации на фоне изменения: а – парциального давления CO_2 ($\lg PCO_2 = \text{const} = -2.7$), б – Т/Ж ($T/Ж = \text{const} = 0.48$).

с позиции установления кислотно-щелочных условий и минерализации воды и приобретения линейного характера их изменчивости.

С использованием полученных данных изотопных исследований [4, 5, 17] в комплексе с гидрогеохимическим опробованием и сравнением с результатами термодинамического моделирования определена степень “равновесности” подземных вод; установлено, что в формировании химического состава подземных вод принимают участие климатические (атмосферные осадки, их количество и состав), гидрогеологические (глубина залегания водоносных отложений, область питания, скорость потока подземных вод), геохимические (состав водовмещающих пород, степень открытости системы вода–порода к атмосферным газам CO_2 и O_2) и тектонические (близость к разломам, направление простирания разломов) условия; определен список минералов, формирующих основной компонентный состав подземных вод среднеплиоценового водоносного комплекса.

ВЫВОДЫ

Анализ условий формирования подземных вод плиоценового водоносного комплекса с позиции

гидрогеохимической интерпретации термодинамического моделирования позволил установить следующие закономерности.

Формирование минерального состава подземных вод происходит за счет трех основных факторов — инфильтрации атмосферных осадков, их взаимодействия с минералами водовмещающих пород и последующих процессов смешения потока подземных вод с седиментационными растворами морского генезиса. Условной границей между процессами их взаимодействия с породами и смешения с седиментационными водами может служить диапазон минерализации 2.86–5.7 г/л и сульфатно-гидрокарбонатный натриевый гидрохимический тип воды.

При отношении Т/Ж = 0.48, косвенно отождествляемом со скоростью фильтрационного потока подземных вод, модельный состав раствора — гидрокарбонатно-хлоридный натриевый с минерализацией 0.94 г/л. Такой состав характерен для областей питания на СВ территории и в области выклинивания водоносных отложений на ЮЗ. Это позволяет предположить наличие инфильтрационного питания за пределами исследуемой территории на 3 дельты Меконга.

Термодинамические расчеты системы “водо-вмещающие породы — вода — газы атмосферы” показали присутствие в водоносном комплексе областей равновесного состояния (сульфатно-гидрокарбонатный натриевый тип воды с минерализацией 3.7 г/л), где на фактор растворения минералов пород “накладываются” процессы смешения вод атмосферного генезиса с седиментационными водами морского генезиса.

Список вторичных минералов, контролирующих формирование геохимического облика подземных вод плиоценового водоносного комплекса, следующие: альбит, кальцит, гетит, гипс, ломонтит, микроклин, мусковит, кварц, родохрозит и рутил.

В результате районирования территории по условиям формирования подземных вод плиоценового водоносного комплекса выделено три зоны: северо-восточная, центральная и юго-западная. Центральная часть исследуемой площади, ограниченная разломами северо-восточного и северо-западного простирания, — зона, где происходит своеобразная конкуренция между факторами питания/разгрузки и геохимическими процессами взаимодействия воды с вмещающими породами. С одной стороны, разломы выполняют функцию области питания как сверху (атмосферные осадки), так и снизу (переток воды из нижележащих горизонтов), а с другой — вызывают барражный эффект снижения скорости фильтрации или, наоборот, ее повышения, способствуя тем самым активизации или ослаблению геохимической трансформации подземных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексин О.А., Ляхин Ю.И.* Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 343 с.
2. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
3. *Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В., Добровольский Е.В., Соломин Г.А., Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Матвеева Л.И., Лялько В.И., Швец В.М.* Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
4. *Лам В.Х.-К., Лисенков А.Б., Лаврушин В.Ю., Белов К.В.* Возраст и условия формирования вод среднеплиоценового водоносного горизонта дельты р. Меконг (Вьетнам) по результатам радиоуглеродного датирования // Изв. вузов. Геология и разведка. 2018. № 6. С. 59–65.
5. *Лам В.Х.-К., Лисенков А.Б., Лаврушин В.Ю.* Условия формирования подземных вод в дельте Меконга (Социалистическая республика Вьетнам) по данным изучения изотопного состава кислорода и водорода // Известия вузов. Геология и разведка. 2018. № 1. С. 42–48.
6. *Лисицын А.П., Монин А.С.* Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. 368 с.
7. *Петтиджон Ф.Дж.* Осадочные породы: М.: Недра, 1981. 751 с. Пер. с англ.
8. *Петтиджон Ф., Поттер П., Сивер Р.* Пески и песчаники. М.: Мир, 1976. 536 с.
9. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 527 с.
10. *Сухорукова С.С., Ковалева Е.Ф.* Литология и генезис покровных отложений. Новосибирск: ИГиГ СО РАН, 1988. 38 с.
11. *Шваров Ю.В.* Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
12. *Шваров Ю.В.* HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 890–897.
13. *Шварцев С.Л.* Общая гидрогеология. Учебн. для вузов. М.: Недра, 1996. 23 с.
14. Atlas 2011 The planning Atlas of the Lower Mekong River Basin // Mekong River Commission. Vientiane: MRC, 2011. 104 p.
15. *Grout F.F.* Relation of texture and composition of clays // Bull. Geol. Soc. Amer. 1925. V. 36. P. 393–416.
16. *Ha Q.H.* Flandrian transgression and imprint leave in Mekong Delta // Geoenvironmental informations. [Электронный ресурс]. <https://diamoitruong.com/2017/04/10/bien-tien-flandrian-va-dau-an-de-lai-vung-dong-bang-song-cuu-long/> (дата обращения: 10.04.2017)
17. *Nguyen D.T., Lam H.Q.V.* Using isotope hydrology method to determine the origin of ground water sources in the middle-Pliocene aquifer in the Mekong Delta, Vietnam // Int. conf. clean water, air soil (Clean-WAS2017). Bangkok, Thailand, 2017. P. 9–12.