



УДК 550.849:550.34

Г. Н. Копылова¹, Ю. Г. Копылова², Н. В. Гусева²

¹ Камчатский филиал Геофизической службы РАН,
г. Петропавловск-Камчатский
e-mail: gala@emsd.ru

² ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, 634 000, e-mail: unpr_voda@mail.ru

О генезисе и механизмах формирования гидрогеохимических аномалий в изменениях состава подземных вод под влиянием сейсмичности

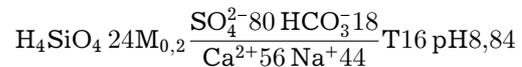
Представлены первые результаты изучения геохимического процесса формирования гидрогеохимического предвестника Камчатского землетрясения 2 марта 1992 г., $M = 6,8$, проявившегося в изменениях макрокомпонентного состава воды скважины Морозная 1, на основе применения методов равновесной термодинамики и анализа элементарных химических реакций, проходящих в системе подземная вода — водовмещающая порода. Показано, что на стадии подготовки землетрясения происходило изменение процессов взаимодействия в системе вода — порода, наиболее ярко проявившееся в увеличении насыщенности подземных вод к ангидриту.

Введение

При проведении режимных гидрогеохимических наблюдений в сейсмоактивных регионах фиксируются аномалии в изменениях концентраций отдельных компонентов состава подземных вод на стадиях подготовки и реализации землетрясений. На основании данных о проявлении таких гидрогеохимических аномалий перед сильными сейсмическими событиями (или гидрогеохимических предвестников) разрабатываются методы прогнозирования землетрясений. Вместе с тем, вопрос о генезисе и механизмах формирования таких гидрогеохимических аномалий весьма слабо рассмотрен в научной литературе. Необходимость всестороннего рассмотрения этого вопроса обусловлена тем, что адекватное понимание геохимического процесса формирования гидрогеохимических предвестников и других эффектов сейсмичности в изменениях состава подземных вод будет способствовать оптимальной организации специализированных наблюдений на самоизливающихся скважинах и источниках, а также позволит оценить роль сейсмичности в эволюции химического состава подземной гидросферы сейсмоактивных регионов.

В работе [4] рассмотрены процессы формирования зарегистрированных гидрогеохимических аномалий в изменениях состава воды скважин Морозная 1 и Пиначевская ГК-1, Камчатка, в период Камчатского землетрясения 2 марта 1992 г., $M = 6,8$, с использованием модели смешивания контрастных по химическому составу вод в водоносных системах скважин, представленных средами с двойной пористостью.

Изливающаяся из скважины Морозная 1 подземная вода — холодная со средней температурой 16°C , щелочная, средняя величина $\text{pH} = 8,84$, ультрапресная с минерализацией $0,2\text{ г/л}$, сульфатная натриево-кальциевая, среднее содержание кремниевой кислоты составляет 24 мг/л :



В скважине Морозная 1 перед землетрясением зафиксирован рост минерализации воды и обнаружено увеличение поступления сульфат-иона, ионов кальция и натрия в разгружающуюся на поверхность подземную воду при уменьшении концентрации гидрокарбонат-иона. При рассмотрении вопроса об источнике дополнительных минеральных веществ в составе подземной воды предполагалось, что они поступают из слабопроницаемых блоков водовмещающих пород, т. е. такая модель формирования гидрогеохимической аномалии в [4] имела гипотетический характер.

В настоящей работе предлагается рассматривать гидрогеосейсмические вариации химического состава подземных вод как отражение изменений в состоянии гидрогенно-минерального комплекса, соответствующего конкретному типу геохимической обстановки формирования подземных вод. Под гидрогенно-минеральным комплексом понимается, в соответствии с работой [6], «генетически связанная ассоциация минеральных, органических и растворенных соединений, равновесных со средой, которые трансформируются в результате эволюции системы вода — порода в условиях строго определённого водообмена и включением биологических процессов».

Таблица 1. Уравнения взаимодействия вод с алюмосиликатными, карбонатными и сульфатными минералами и их основные термодинамические параметры

Номер	Реакция	Логарифм константы реакции $\lg K_p$ [2]	Уравнение кватанта реакции
1	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ Каолинит → гиббсит	-8,44	$[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]^2$
2	$6\text{Ca}_{0,17}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} =$ $= 7\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 8\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{Ca}^{2+}$ Са-монтмориллонит → каолинит	-18,35	$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]^8}{[\text{H}^+]^2}$
3	$6\text{Mg}_{0,17}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} =$ $= 7\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 8\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{Mg}^{2+}$ Mg-монтмориллонит → каолинит	-18,3	$\frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]^8}{[\text{H}^+]^2}$
4	$3\text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + 11,5\text{H}_2\text{O} =$ $= 3,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{K}^+$ К-монтмориллонит → каолинит	-8,9	$\frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]^4}{[\text{H}^+]}$
5	$3\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + 11,5\text{H}_2\text{O} =$ $= 3,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{Na}^+$ Na-монтмориллонит → каолинит	-8,4	$\frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]^4}{[\text{H}^+]}$
6	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+}$ Анортит → каолинит	12,35	$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$
7	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ Кальцит	-8,34	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$
8	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$ Доломит	-17,09	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2$
9	$\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ Магнезит	-7,46	$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$
10	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ Ангидрит	-4,36	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

В качестве примера в докладе рассматривается феномен проявления аномальных изменений химического состава подземной воды, изливающейся из скважины Морозная 1, в период, предшествующий возникновению Камчатского землетрясения 2 марта 1992 г., $M = 6,8$. Описание изменений химического состава воды в 1989–1992 гг. приводится в работах [3–4].

В работе использованы данные гидрогеохимических наблюдений 1989–1992 гг. на скважине Морозная 1 из базы данных Камчатского филиала Геофизической службы РАН.

На примере скважины Морозная 1 впервые предпринимается попытка изучения геохимического процесса формирования состава подземной воды во времени и гидрогеохимического предвестника Камчатского землетрясения 2 марта 1992 г. на основе методов равновесной термодинамики и анализа элементарных химических реакций, проходящих в системе вода – порода. Принималось, что начальными продуктами таких реакций являются породообразующие минералы и вода, конечными продуктами – вторичные минералы, а также ионы и нейтральные молекулы, которые перешли в жидкую фазу.

Методика исследований и результаты

При исследовании насыщения подземной воды скважины Морозная 1 к породообразующим минералам использовались реакции, приведённые в табл. 1.

Степень насыщенности вод относительно вторичных минералов оценивалась с использованием индекса неравновесности или показателя A по [2]: $A = \lg(K_p/Q)$, где K_p – константы реакций, представленных в табл. 1; Q – кватант реакций или отношение фактического произведения активностей продуктов реакции к фактическому произведению активностей исходных веществ.

По мере насыщения вод относительно какого-либо минерала величина A уменьшается и стремится к нулю. При пересыщении вод значения A становятся отрицательными. Значение $A = 0$ характеризует равновесное состояние [2].

Способность компонентов водного раствора вступать в химическое взаимодействие, характеризуется активностью иона ($a_{\text{иона}}$). Активность ионов вычислялась по формуле: $a_i = [\text{ион}] = \gamma_i \cdot m_i$, где γ_i – коэффициент активности; m_i – молярность иона, г-моль/л.

Коэффициент активности γ_i рассчитывался по уравнению Дебая-Хюккеля для низкоминерализованных растворов [1]: $-\lg \gamma_i = (Az_i^2\sqrt{I})/(1 + Ba_i\sqrt{I})$, где A и B — характеристические константы растворителя, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости воды, a_i — среднее расстояние сближения ионов противоположного знака, зависящее от эффективного диаметра данного иона в растворе и определяемого экспериментально [1], z_i — заряд иона, I — ионная сила раствора $I = 0,5 \sum (m_i z_i^2)$.

Математические операции по изучению состояния равновесия подземной воды с породообразующими минералами во времени производились в программе MS Excel и выполнены Н. В. Гусевой из Национального исследовательского Томского политехнического университета.

На рис. 1 представлены диаграммы равновесия подземных вод скважины Морозная 1 с алюмосиликатными минералами (рис. 1а-г), кальцитом (рис. 1д) и ангидритом (рис. 1е) при температуре 25°С. Анализ этих диаграмм показывает, что взаимодействие рассматриваемых подземных вод с водовмещающими породами носит равновесно-неравновесный характер [5].

Расположение расчетных экспериментальных точек на рис. 1а-г показывает, что подземная вода находится в состоянии насыщения монтмориллонитами и иллитом. В то же время вода не насыщена такими минералами как анальцит, альбит, Mg-хлорит, анортит и мусковит. В целом можно сказать, что воды находятся на начальных стадиях развития системы вода-порода, что, по-видимому, определяется относительно малым временем их взаимодействия с горной породой.

Анализ диаграмм на рис. 1д показывает, что подземная вода находится в состоянии насыщения карбонатом кальция большую часть времени в течение 1989–1992 гг. Однако в отдельные моменты система вода — кальцит находилась в близравновесном состоянии (величина индекса неравновесности A составляет от 0 до 0,6).

Вода скважины Морозная 1 также далека от насыщения ангидритом, о чём свидетельствует положение расчетных точек на рис. 1е.

Согласно классификации С. Л. Шварцева по равновесию природных вод с вторичными минералами, подземные воды скважины Морозная 1 относятся к кремнистому карбонатно-кальциевому геохимическому типу, равновесному с Са-монтмориллонитом и кальцитом [7].

Для изучения особенностей изменения индекса неравновесности вод с вторичными минералами выполнена статистическая обработка их значений (табл. 2-3) и построены графики изменения величин индексов неравновесности за период наблюдений 1989–1992 гг., включающего момент землетрясения 2 марта 1992 гг. (рис. 2).

В табл. 2 приведены данные об изменении значений индекса неравновесности вод к вторичным алюмосиликатным минералам на разных стадиях взаимодействия вод с горными породами. Отмечается изменение индекса неравновесности вод к Са-монтмориллониту от $-4,25$ до $-2,35$ (определяющая стадия взаимодействия в системе вода-порода). Вместе с тем, в течение всего периода наблюдения подземная вода остаётся насыщенной Са-монтмориллонитом.

Насыщенность вод к каолиниту изменяется менее значительно, величина A находится в диапазоне от $-1,29$ до $-1,16$. При этом отмечается увеличение неравновесности вод к Na-монтмориллониту и K-монтмориллониту.

Согласно данным табл. 3, за период наблюдения происходило изменение степени насыщенности подземной воды к кальциту, индекс неравновесности изменялся от $-0,44$ до $0,53$. При этом неравновесность вод к ангидриту в течение всего времени оставалась достаточно стабильной.

График изменения индекса неравновесности вод к каолиниту, представленный на рис. 2а, свидетельствует о наличии тенденции к снижению его величины, а, следовательно, увеличению насыщенности вод каолинитом с января 1989 по апрель 1991 гг. За десять месяцев до землетрясения отмечается резкое увеличение индекса, значение которого поддерживается на высоком уровне с небольшими колебаниями вплоть до момента землетрясения. После события наблюдается вновь тенденция к снижению индекса A .

С начала наблюдений не наблюдалось какой-либо тенденции в изменении величины индекса неравновесности воды к Са-монтмориллониту и Na-монтмориллониту, отмечаются лишь отдельные «всплески» увеличения величины A , соответствующие эпизодическому уменьшению насыщенности вод указанными минералами. Однако следует отметить, что за десять месяцев до землетрясения характер изменения индексов A с «пилообразного» сменяется на «волнообразный» при общей тенденции увеличения его значений. За несколько дней до землетрясения отмечается снижение величины индекса неравновесности вод к Са-монтмориллониту и Na-монтмориллониту.

Величина индекса неравновесности вод к кальциту на протяжении всего рассматриваемого времени наблюдений свидетельствует об близравновесном состоянии в системы вода — кальцит. Следует отметить резкое снижение величины индекса неравновесности непосредственно предшествующее землетрясению.

Особенно ярко процесс подготовки землетрясения проявился в изменениях величины индекса неравновесности подземной воды к ангидриту. В течение большей части времени, предшествующего землетрясению, величина индекса неравновесности колебалась в диапазоне от $2,07$ до $2,19$. За месяц до события произошло резкое снижение величины A

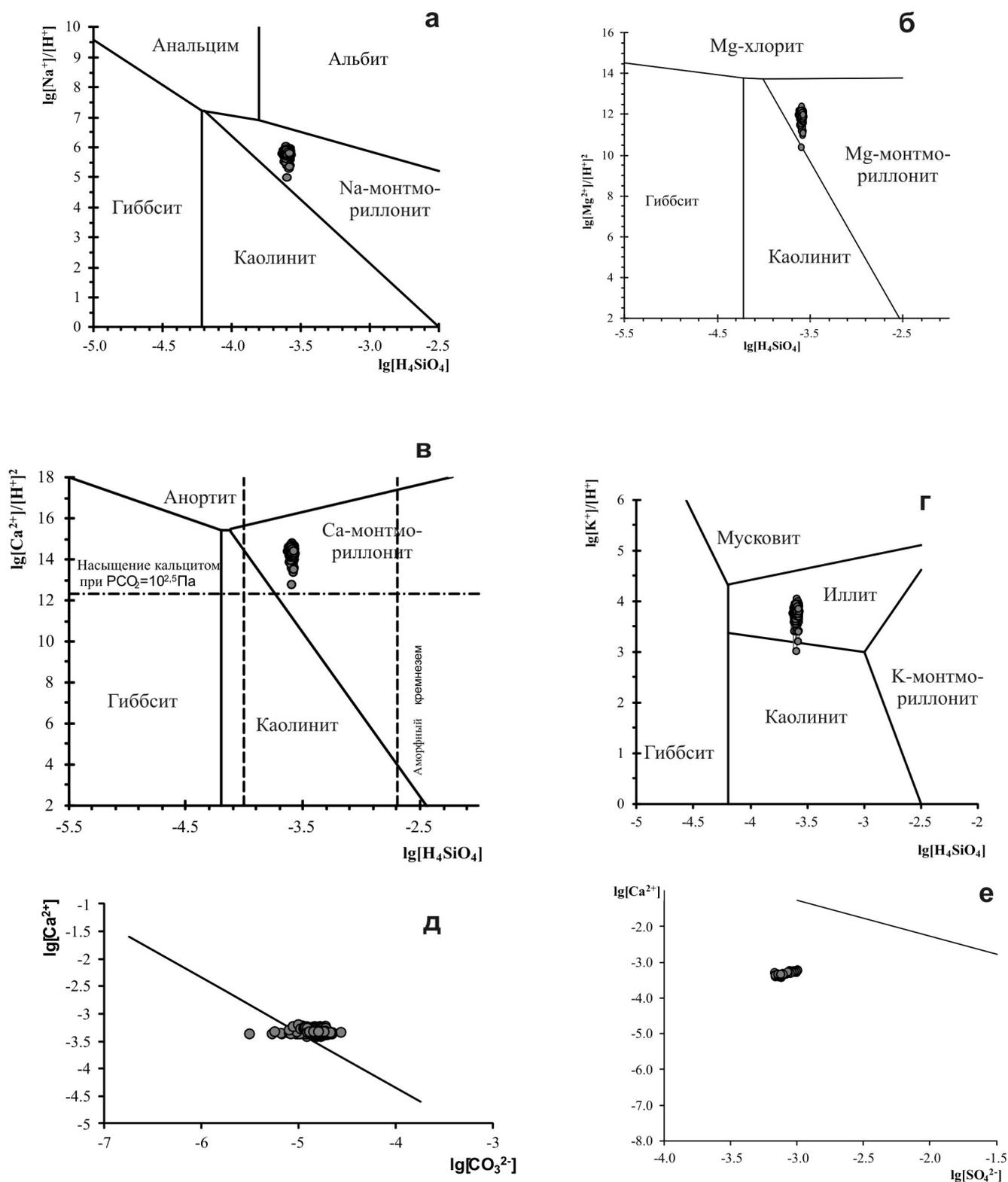


Рис. 1. Диаграммы равновесия подземной воды скважины Морозная 1 с алюмосиликатными минералами: гиббсит – каолинит – Na-монтмориллонит – альбит – анальцим (а), гиббсит – каолинит – Mg-монтмориллонит – Mg-хлорит (б); гиббсит – каолинит – Са-монтмориллонит – анортит (в); гиббсит – каолинит – К-монтмориллонит – иллит – мусковит (г); с кальцитом (д) и ангидритом (е) при температуре 25° С.

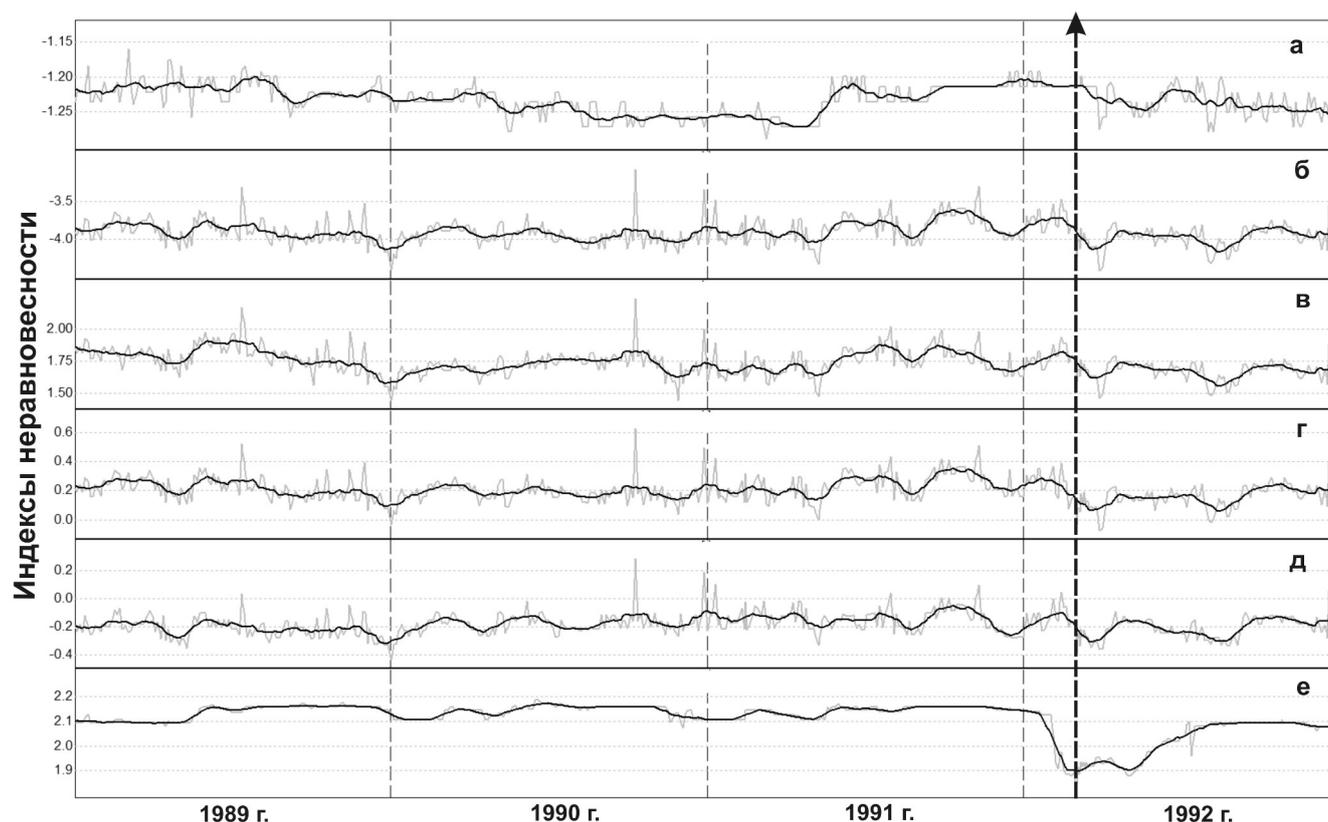


Рис. 2. Изменение индексов неравновесности подземной воды скважины Морозная 1 к каолиниту (а), Са-монтмориллониту (б), К-монтмориллониту (в), Na-монтмориллониту (г), кальциту (д) и ангидриту (е) в 1989–1992 гг. Черными линиями показано осреднение расчетных значений индексов неравновесности в скользящем окне 31 сутки с шагом 1 сутки. Вертикальная стрелка – землетрясение 2 марта 1992 г., $M = 6,8$.

Таблица 2. Параметры распределения индексов неравновесности воды скважины Морозная 1 к вторичным алюмосиликатным минералам за период наблюдений 1989–1992 гг.

Статистические параметры	Индекс неравновесности воды к			
	каолиниту	Са-монтмориллониту	Na-монтмориллониту	К-монтмориллониту
Среднее	–1,23	–3,91	0,21	1,73
Стандартная ошибка	0,001	0,006	0,003	0,004
Медиана	–1,24	–3,92	0,20	1,73
Мода	–1,24	–3,69	0,31	1,78
Стандартное отклонение	0,02	0,14	0,08	0,10
Дисперсия выборки	0,0005	0,02	0,006	0,009
Экссесс	–0,49	–0,20	0,24	0,60
Асимметричность	–0,13	0,27	0,51	0,21
Интервал изменения	0,13	0,73	0,46	0,66
Минимум	–1,29	–4,25	0,04	1,44
Максимум	–1,16	–2,35	0,98	2,49
Число проб	487	465	471	484

Таблица 3. Статистические параметры распределения индексов неравновесности воды скважины Морозная 1 к кальциту и ангидриту за период наблюдений 1989–1992 гг.

Статистические параметры	Индекс неравновесности воды к	
	кальциту	ангидриту
Среднее	–0,19	2,07
Стандартная ошибка	0,003	0,004
Медиана	–0,19	2,09
Мода	–0,24	2,09
Стандартное отклонение	0,07	0,07
Дисперсия выборки	0,005	0,005
Экссесс	–0,06	0,72
Асимметричность	–0,05	–1,47
Интервал	0,45	0,26
Минимум	–0,44	1,88
Максимум	0,53	2,19
Число проб	474	251

до 1,9, а в момент землетрясения величина A стала минимальной и составила $A = 1,83$. Это указывает на значительные изменения в процессах взаимодействия в системе вода – порода в сторону увеличения насыщенности вод ангидритом на стадии подготовки и реализации сильного землетрясения. Вместе с тем, влияние процесса подготовки этого землетрясения и его реализация не сопровождались изменением стадии геохимического взаимодействия в системе вода – порода и переходом системы в состояние насыщения подземных вод ангидритом.

Выводы

1. Подземная вода скважины Морозная 1 находится на начальных стадиях развития системы вода – порода, что, по-видимому, определяется относительно малым временем её взаимодействия с водовмещающей породой. Взаимодействие рассматриваемой подземной воды с водовмещающими породами носит равновесно-неравновесный характер.

Обнаруженное перед землетрясением увеличение минерализации и концентраций сульфат-иона, ионов кальция и натрия при уменьшении концентрации гидрокарбонат-иона в разгружающейся на поверхность подземной воде может быть связано с изменением геохимических процессов в системе вода – порода, предшествующих и сопутствующих активизации сейсмичности.

2. Термодинамические расчёты показали, что подземная вода скважины Морозная 1 находится на стадии равновесия к монтмориллонитам и кальциту и по геохимической классификации С. Л. Шварцева относится к кремнистому карбонатно-кальциевому геохимическому типу.

Подготовка сейсмической активизации в марте 1992 г. отразилась в процессах взаимодействия в системе подземная вода – водовмещающая порода и наиболее ярко проявилась в увеличении насыщенности воды ангидритом.

Список литературы

1. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
2. Зверев В. П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Недра, 1982. 182 с.
3. Копылова Г. Н., Сугробов В. М., Хаткевич Ю. М. Особенности изменения режима источников и гидрогеологических скважин Петропавловского полигона (Камчатка) под влиянием землетрясений // Вулканология и сейсмология. 1994. № 2. С. 53–70.
4. Копылова Г. Н., Болдина С. В. Аномальные изменения химического состава подземных вод в связи с Камчатским землетрясением 2 марта 1992 г. ($M_w = 6,9$) // Геофизические исследования. 2012. Том. 13. № 1. С. 39–49.
5. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
6. Шварцев С. Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе вода – горная порода и её внутренняя геологическая эволюция // Литосфера. 2008. № 6. С. 3–24.
7. Шварцев С. Л., Рыженко Б. Н., Алексеев В. А. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Том. 2. Система вода – порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.