



UDK: 624.131.22:550.34/575.16

**Шухрат ЮСУПОВ,**

*Профессор Ташкентская медицинская академия*

**Людмила ШИН,**

*Независимый исследователь Ташкентский государственный технический университет*

**Отабек РАХИМБАЕВ,**

*Базовый докторант Ташкентский государственный технический университет*

*E-mail: Gidro-otabek@mail.ru, ORCID: 0009-0009-8261-9934*

*На основе рецензии К.М. Джаксымуратова, д.г.-м.н., профессора Каракалпакского государственного университета*

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Аннотация

В статье рассматриваются основные закономерности формирования химического и газового состава подземных вод под воздействием геологических, гидрогеологических, климатических, гидрогеодинамических, биологических и термодинамических факторов. Отмечается многообразие источников углекислого газа и приведён краткий обзор мониторинговых исследований  $\text{CO}_2$  в подземных водах в связи с сейсмической активностью. Показано, что растворимость углекислого газа определяется давлением, температурой и химическим составом воды, увеличиваясь с ростом давления и уменьшаясь при повышении температуры, при этом растворённые минеральные соли способствуют стабилизации pH водных растворов. Установлено, что органическое вещество является одним из основных источников углекислоты в осадочных отложениях, значительная часть которой вступает в реакции с образованием карбонатных и бикарбонатных соединений, определяющих гидрогеохимические особенности подземных вод.

**Ключевые слова:** подземные воды, углекислый газ, карбонаты, растворённые минералы, углерод мантии, угольная кислота, флюиды, выщелачивание, источники формирования.

## YER OSTI SUVLARIDA KARBONAT ANGIDRIT GAZINING SHAKLLANISHI VA O'ZGARISHINING ASOSIY MANBALARI

Annotatsiya

Maqolada yer osti suvlarining kimyoviy va gaz tarkibining geologik, gidrogeologik, iqlimiy, gidrogeodinamik, biologik hamda termodinamik omillar ta'sirida shakllanishining asosiy qonuniyatlari ko'rib chiqilgan. Karbonat angidrit gazining manbalari xilmaxilligi qayd etilib, yer osti suvlarida  $\text{CO}_2$  ning seysmik faollik bilan bog'liq holda olib borilgan monitoring tadqiqotlarining qisqacha sharhi keltirilgan. Karbonat angidrit gazining eruvchanligi bosim, harorat va suvning kimyoviy tarkibi bilan belgilanib, bosim ortishi bilan oshishi va harorat ko'tarilishi bilan kamayishi ko'rsatilgan, shu bilan birga erigan mineral tuzlar suv eritmalarining pH ko'rsatkichini barqarorlashtirishga xizmat qilishi aniqlangan. Organik modda cho'kindi qatlamlarda karbonat angidrit gazining asosiy manbalaridan biri ekanligi hamda uning muhim qismi karbonat va bikarbonat birikmalar hosil bo'lishi bilan kechadigan reaksiyalarda ishtirok etib, yer osti suvlarining gidrogeokimyoviy xususiyatlarini belgilashi aniqlangan.

**Kalit so'zlar:** yer osti suvlari, karbonat angidrit gazi, karbonatlar, erigan minerallar, mantiya uglerodi, ko'mir kislotasi, flyuidlar, yuvilish, shakllanish manbalari.

## MAIN SOURCES OF FORMATION AND VARIATIONS OF CARBON DIOXIDE IN GROUNDWATER

Annotation

The paper examines the main regularities governing the formation of the chemical and gas composition of groundwater under the influence of geological, hydrogeological, climatic, hydrogeodynamic, biological, and thermodynamic factors. The diversity of carbon dioxide sources is highlighted, and a brief review of groundwater  $\text{CO}_2$  monitoring studies related to seismic activity is presented. It is shown that the solubility of carbon dioxide is controlled by pressure, temperature, and the chemical composition of water, increasing with rising pressure and decreasing with increasing temperature, while dissolved mineral salts contribute to the stabilization of the pH of aqueous solutions. It is established that organic matter represents one of the principal sources of carbon dioxide in sedimentary deposits, a significant portion of which participates in reactions leading to the formation of carbonate and bicarbonate compounds that determine the hydrogeochemical characteristics of groundwater.

**Keywords:** groundwater, carbon dioxide, carbonates, dissolved minerals, mantle carbon, carbonic acid, fluids, leaching, sources of formation.

**Введение.** Углерод –входит в состав органических соединений, многих пород и минералов, в том числе подземных флюидов, нефти, природного газа, графитов, угля, алмазов и т.д. На протяжении всей геологической истории Земли с продуктами дегазации мантии в земную кору выносился тяжёлый углерод, который в конечном итоге составил огромную массу углерода земной коры, отличающегося на 15% по изотопному составу от предположительно «лёгкого» углерода мантии [1,3]. Изотопный состав эндогенной  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = -7\%$ ) находится в пределах величин  $\delta^{13}\text{C}$  от -3 до -13‰, характерных для углистого и графитного вещества метеоритов. Другим источником является изотопно-легкая углекислота глубинного происхождения с изотопным составом углерода не выше -12: -10‰, но гораздо ниже

общепринятой для углерода мантии (-7‰). Поэтому так называемый изотопически – легкий, глубинный  $CO_2$  имеет не мантийное, а коровое происхождение и представляет собой автономный "резервуар" изотопно-легкой углекислоты.

Среди прочих геосфер почва отличается максимальным числом оборотов биологических процессов и является одним их наиболее мощных генераторов  $CO_2$  в природе. Ежегодно в почве образуется  $13,5 \cdot 10^{10}$  т  $CO_2$  [1,2,3] т.е. в течение приблизительно 500 лет через нее проходит количество  $CO_2$ , равное содержанию углекислоты в мировом океане. Существует несколько основных источников поступления углекислого газа в почву: углекислота, образовавшаяся в результате биохимического окисления органического вещества; воздушная углекислота, проникающая в почву в процессе газообмена с атмосферой; углекислота, выделяемая корнями растений; углекислота, образующаяся вследствие выщелачивания карбонатного материала.

В газовой фазе литосферы преобладающими являются  $CO_2$  и  $CH_4$ . Двуокись углерода редко образует большие скопления и содержится, главным образом, в растворенном и бикарбонатном состоянии в пластовых водах. Большая часть метана в осадочных породах находится в постоянном состоянии и поэтому образует скопления в виде газовых залежей.

#### Результаты исследований

По генезису газы в подземных водах делятся на четыре основные группы:

1. Газы атмосферного происхождения ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Ne$ ), которые проникают в подземную атмосферу из воздуха; 2. Газы биохимического происхождения ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ , тяжелые углеводороды), образующиеся при разложении микроорганизмами органических и минеральных веществ; 3. Газы метаморфического и магматического происхождения ( $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ , реже  $HCl$ ,  $HF$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ), образующиеся при повышенных температурах и давлениях в результате преобразования карбонатных и глинистых минералов и воздействия магматических расплавов; 4. Газы радиоактивного происхождения такие, как гелий ( $He$ ), радон ( $Rn$ ), аргон ( $Ar$ ), тритий ( $^3H$ ), образующиеся в результате радиоактивного распада.

При разработке классификации В.И. Вернадский исходил из морфологии газов (формы нахождения в земной коре), их химического состава и истории в пространстве и времени. С точки зрения морфологии им выделены: 1) газы свободные (в том числе атмосферные); 2) газы, содержащиеся в порах горных пород; 3) газовые струи; 4) газовые испарения; 5) жидкие растворы газов (газы океанов); 6) твердые растворы газов (газы, адсорбированные горными породами) [1,2,3].

В.И. Вернадский [4] выделил азотные, углекислые, метановые и водородные струи. При процессах нефтедобычи и нефтепереработки выделяются газы, содержащие углеводороды, углекислый газ, азот и серосодержащие компоненты. Если количество вредных примесей в газах не превышает санитарных норм, а общее количество углеводородов достаточно велико, и они не представляют промышленной ценности, их можно использовать для закачки в пласт. Газ при этом транспортируют по трубопроводу или подвижным составом [4-8].

Углекислый газ имеет важнейшее значение в формировании геохимического облика подземных вод и, в частности, их карбонатных систем, так как образование гидрокарбонатов связано с реакцией  $CO_2 + OH^- = HCO_3^-$ . Содержание углекислоты в атмосфере составляет 0,03–0,04%, парциальное давление  $CO_2$  порядка 39,8 Па. В подземных водах хозяйственно-питьевого назначения ее концентрации могут достигать 10 мг/л. К факторам, приводящим к снижению содержания  $CO_2$ , относятся фотосинтез, растворение карбонатных пород с образованием бикарбонатов и др. Концентрация  $CO_2$  в поверхностных водах колеблется от 0,5 до 2,0 мг/л.

Углекислый газ и угольная кислота. Углекислый газ  $CO_2 \uparrow$  – это вещество молекулярного строения. При  $t = -78^\circ C$  твердый углекислый газ сублимируется. Различные карбонаты встречаются в природе и имеют тривиальные названия (рис. 1.1).

Углекислые минеральные воды. Содержание растворенного углекислого газа  $CO_2$  в углекислых водах изменяется в широких пределах и обычно составляет 1–3 г/л, но в глубоких горизонтах крупных месторождений углекислых вод может достигать 40 г/л. Соотношение между растворенной и свободной  $CO_2$ , выделяющейся при выходе углекислых вод на поверхность, колеблется в пределах 1–4 г/л. Газовый фактор в углекислых минеральных водах обычно составляет 4–5, но может достигать до 20 г/л.



Рис. 1.1. Карбонаты (А) и сульфаты (Б)

Таблица 1.1

Отношение растворимости газов в 1 л растворе NaCl к растворимости в воде при 70 °С (по А. Эллису), г/л

$CH_4$	$H_2$	$N_2$	$CO_2$
0,79	0,86	0,78	0,82

Растворимость  $CO_2$  в водах увеличивается с ростом давления. Так, если в обычных условиях поверхности при 20°С растворимость  $CO_2$  приблизительно составляет 1,7 г/л, то при давлении 5 МПа оно возрастает до 60 г/л. При этом воды разного химического состава способны растворять различные количества углекислоты (табл. 1.1).

Кроме углекислого газа, эти воды обычно содержат комплекс других газов, который зависит от геолого-исторических особенностей структур и литолого-геохимических особенностей слагающих их пород. Так, для структур, сложенных осадочными породами, характерно нахождение  $CO_2$  с  $H_2S$ ,  $CH_4$ , а также с более сложными углеводородами ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ); для районов современного магматизма корового типа – парагенезис  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $N_2$ ,  $He$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,

*HF, CH<sub>4</sub>*. В зависимости от парагенетических ассоциаций газов среди углекислых минеральных вод выделяют собственно углекислые, азотно-углекислые, сероводородно-углекислые, водородно-углекислые, метано-углекислые и т.д.

Согласно расчетам, выполненным различными авторами для отдельных нефтегазоносных бассейнов (НГБ), достаточно высвободиться 1% азота из органического вещества (ОВ) или 0,1% химически связанного азота из пород, чтобы полностью обеспечить наблюдаемые концентрации его в подземных водах НГБ [9, 10].

В широком диапазоне парциальных давлений (от 0,0005 до нескольких атмосфер) растворимость углекислого газа в воде подчиняется закону Генри, т.е. концентрация растворенного газа пропорциональна парциальному давлению углекислого газа над раствором (табл.1.2).

Таблица 1.2

Зависимость растворимости углекислого газа в воде от температуры

Температура, °C	S	$\alpha$	Растворимость CO <sub>2</sub> в растворе при парциальном давлении 1 атм, мг/л
0	0,07686	1,722	3,371
5	0,064	1,434	2,808
10	0,05376	1,205	2,36
15	0,04558	1,021	2,001
20	0,03923	0,879	1,723
25	0,0344	0,771	1,511
30	0,03014	0,675	1,324
40	0,02394	0,538	1,055
50	0,01969	0,441	0,866
60	0,01633	0,366	0,719
70	0,01419	0,18	0,625
80	0,01254	0,281	0,552

Растворимость газов в воде зависит от температуры и парциального давления данного газа над ней. Наибольшая растворимость кислорода воздуха в воде не превышает 0,001%, а растворимость углекислого газа и сероводорода значительно выше. Поэтому целесообразно дегазацию воды производить аэрацией.

Таким образом, важными факторами, влияющими на растворимость углекислого газа, являются давление, температура и состав воды. Растворимость увеличивается с давлением и уменьшается с температурой, а многие растворенные минеральные соли могут поддерживать pH водных растворов постоянным.

Мощным и распространенным источником углекислоты в осадочных отложениях является органическое вещество (ОВ), обязательным продуктом абиогенного разложения которого является CO<sub>2</sub>. Уже в почвах и поверхностных отложениях образуется до 13,5-10<sup>10</sup> т/год CO<sub>2</sub>, часть которого захватывается подземными водами. Однако значительная часть органогенной углекислоты осадочных пород вступает в реакции с образованием карбонатов и бикарбонатов. Большое количество углекислоты поступает в пластовые воды в результате динамо- и термо-метаморфизма карбонатных и магматических пород. Только за счет метаморфизма докембрийских осадочных пород могло образоваться примерно 1,4-10<sup>17</sup> т углекислоты [9]. Важную роль играет углекислота, поступающая из магмы (вулканогенная, магматическая).

При изучении пластовых вод нефтегазоносных бассейнов в большинстве случаев определяют свободно выделяющуюся углекислоту, которая обычно составляет менее 5% состава растворенных газов. Однако из-за легкой растворимости углекислоты значительное ее количество остается в растворенном состоянии. Повышенные концентрации вторичной углекислоты в пластовых водах отмечаются на контактах с залежами магматических отложений. Исследованию специфических особенностей прибрежных вод и их роли в процессах переноса неорганического углерода между атмосферой, суши и океаном посвящен ряд работ [11]. Вследствие взаимодействия между морской водой, донными отложениями, атмосферой и берегом интенсивность и соотношение биогеохимических процессов в этих регионах существенно отличаются от типичных характеристик для открытых акваторий. Площадь прибрежных районов незначительно превышает 7% от общей площади поверхности океана. Однако вследствие более интенсивного протекания биогеохимических процессов в этих областях их вклад в глобальный цикл углерода оказывается значительным. По существующим оценкам, сток атмосферного CO<sub>2</sub>, приходящийся на эти области, достигает 21% от суммарной величины для океана в целом (С. Yang) [11]. С другой стороны, прибрежные районы, подверженные значительному береговому стоку, являются источником углекислого газа для атмосферы в результате трансформации карбонатной системы вод суши [9, 11]. В силу этого при выполнении количественных оценок потоков углерода необходимо учитывать особый характер процессов с участием неорганического углерода в прибрежных водах.

Равновесное парциальное давление CO<sub>2</sub> зависит, в первую очередь, от его концентрации, определяемой общим содержанием в воде неорганического углерода и состоянием карбонатной системы, которое, в свою очередь, в значительной степени зависит от гидрологических характеристик воды, прежде всего, от температуры, которая при прочих равных условиях влияет на равновесное состояние карбонатной системы, а также определяет растворимость CO<sub>2</sub> в морской воде.

**Выводы.** Формирование химического состава подземных вод обусловлено природными условиями, которые вызывают действие тех или иных определенных источников вещественного состава вод и физико-химических процессов. На формирование химического состава подземных вод оказывает влияние совокупность геологических, гидрогеологических, климатических, гидрогеодинамических, биологических, термодинамических и других факторов. В природе имеется большое разнообразие факторов и источников формирования газового и химического состава подземных вод.

Установлены факторы, влияющие на растворимость углекислого газа: давление, температура и состав воды. Показано, что растворимость увеличивается с ростом давления и уменьшается с подъёмом температуры, а многие растворенные минеральные соли могут поддерживать pH водных растворов постоянным.

Показано, что органическое вещество является мощным и распространённым источником углекислоты в осадочных отложениях. Отмечено, что значительная часть органогенной углекислоты осадочных пород – обязательного продукта abiогенного разложения CO<sub>2</sub> вступает в реакции с образованием карбонатов и бикарбонатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода: Автореф. дис. докт.геол.-мин.наук. – М.,1999. – 48 с.
2. Yucong Yan, Xiaocheng Zhou, Lixia Liao, Jiao Tian, Ying Li, Zheming Shi, Fengli Liu, Shupef Ouyang Hydrogeochemical Characteristic of Geothermal Water and Precursory Anomalies along the Xianshuihe Fault Zone, Southwestern China//Water, 2022. – №14.550. – P. 2–21.
3. Юсупов Ш.С. Изотопная геохимия углерода подземных вод Центральной Азии. – Ташкент: Sivash, 2017. – С.235.
4. Вернадский В.И. История природных вод. – М.: Наука. 2003. – 751 с.
5. Мавлянов и др. Гидрогеохимические особенности подземных вод некоторых сейсмоактивных районов Узбекистана. – Ташкент: Фан, 1973. – С.11–31.
6. Копылова Г.Н., Юсупов Ш.С., Серафимова Ю.К., Шин Л.Ю. Гидрогеохимические предвестники землетрясений (по данным наблюдений на полуострове Камчатка и в Узбекистане) //Проблемы комплексного геофизического мониторинга Дальнего Востока России. Труды седьмой научно-технической конференции. Петропавловск-Камчатский. 29 сентября–7 октября, 2019. – С.282–286.
7. Закиров М.М. Особенности изменения гелия в подземных водах Узбекистана. Ташкент, "UMID DESIGN", -2022, 216с.
8. Закиров М.М. Закономерности изменения гелия в подземных водах Узбекистана. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук (DSc). Ташкент, "ALEKSA POLIGRAFIYA", 2020, 58 с.
9. Нурматов У.А., Юсупов Ш.С., Шин Л.Ю., Юсупджанова У.А. Связь особенностей проявления гидрогеосейсмологических предвестников землетрясений с сеймотектонической обстановкой// Геология и минеральные ресурсы. – Ташкент: Фан, 2016. – №2. – С. 38–44.
10. Юсупов Ш.С., Шин Л.Ю. Особенности распределения углекислого газа подземных вод Узбекистана//Материалы Международной конференции, посвященной 15-летию со дня образования ЦАИИЗ. – Бишкек: Кыргызстан, 17–18 сентября, 2019. – С.259–262.