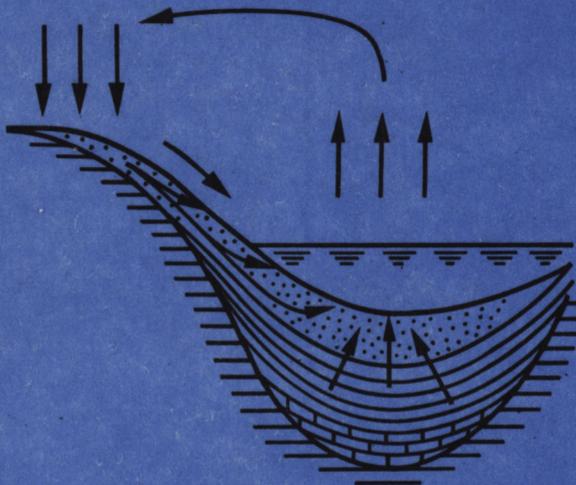




ISSN 0002-3272

В. П. ЗВЕРЕВ
ГИДРОГЕОХИМИЯ
ОСАДОЧНОГО
ПРОЦЕССА



• НАУКА •

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.П. Зверев

ГИДРОГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Труды, вып. 477

Основаны в 1932 г.



МОСКВА
"НАУКА"
1993

Russian Academy of Sciences

Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

V.P. Zverev

HYDROGEOCHEMISTRY OF SIDIMENTARY PROCESS

Transactions, vol. 477

Гидрогеохимия осадочного процесса / Зверев В.П. — М.: Наука, 1993. — 176 с. (Тр. ГИН РАН; Вып. 477). — ISBN 5-02-002240-3

Монография посвящена разработке основных теоретических закономерностей развития гидрогеохимических процессов седименто- и литогенеза. Оценен современный баланс природных вод, участвующих в осадочном процессе. Выделены основные гидрогеохимические среды, контролирующие развитие отдельных этапов седименто- и литогенеза. Рассмотрен механизм массопереноса природных вод и содержащихся в них химических элементов, а также процессы взаимодействия воды и породы. Приводятся результаты сравнительного анализа направленности и кинетики взаимодействия жидкой и твердой фаз в ходе выветривания, переноса, седиментации, диагенеза и катагенеза.

Табл. 37. Ил. 36. Библиогр.: 266 назв.

Ответственный редактор

доктор геолого-минералогических наук *В.И. Кононов*

Редакционная коллегия:

академик РАН *А.Л. Книппер* (главный редактор),
В.Г. Гербова, Ю.Б. Гладенков, В.П. Золотарев

Рецензенты:

В.М. Швец, А.В. Щербаков

The monograph develops the main theoretical regularities of evolution of hydrogeochemical processes of sedimento-lithogenesis. The present-day equilibrium of natural waters involved in the sedimentary process has been assessed. Recognized are also the chief hydrogeochemical media controlling the evolution of separate sedimento-lithogenetic stages. The book considers the mechanism of mass transportation of natural waters containing chemical elements as well as processes of water-rock interaction. It also presents the results of comparative analysis of general trends and kinetics of the liquid and solid-phase interaction occurring in the course of weathering, transportation sedimentation, and catagenesis.

Responsible Editor

Doctor of Geology and Mineralogy *V.I. Kononov*

Editorial Board:

Academician *A.L. Knipper* (Editor-in-Chief),
V.G. Gerbova, Yu.B. Gladenkov, V.P. Zolotarev

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших фундаментальных направлений современной геологии является проблема эволюции осадочного процесса, дальнейшая разработка и совершенствование которой предусматривает исследование как причин, обуславливающих направленность отдельных этапов седименто- и литогенеза, так и их динамики. В связи с этим большое значение в изучении осадочного процесса приобретает исследование природных вод, которые являются агентом перераспределения твердого минерального вещества в ходе его мобилизации, транспортировки и накопления, физически взаимодействуют с твердой фазой, служат средой седиментации, захороняясь вместе с осадком и выделяясь в ходе литогенеза, а также участвуют в химическом преобразовании минерального вещества, обуславливая направленность и кинетику его изменения на всех этапах осадочного процесса.

Образование осадочных горных пород и связанных с ними полезных ископаемых рассматривается в работах советских литологов как сложный естественноисторический процесс, изучение которого в настоящее время ведется на комплексной, генетической основе, включая детальные литолого-фациальные и минералогическо-геохимические исследования всей толщи современных и древних осадков [Страхов, 1960—1962, 1963; Лисицын А.П., 1974, 1978; Пустовалов, 1956; Тимофеев, 1969, 1970; Тимофеев, Холодов, 1984; Казанский, 1976; Копелиович, 1965; Коссовская, 1962; Коссовская, Шутов, 1971; Муравьев, 1983; Холодов, 1983; Шутов, 1975; и др.].

Широкое развитие получили исследования по геохимии осадков и осадочных пород [Ронов, 1980; Ронов, Ярошевский, 1976; Валяшко, 1961; Виноградов А.П., 1967; Виноградов В.И., 1975; Смирнов, 1974; Тимофеев и др., 1989; Гаррелс, Маккензи, 1971; Дегенс, 1967; Келлер, 1963; Berner, 1971; и др.]. Большие возможности для выяснения условий формирования и изменения породообразующих, рудных и вторичных минералов при взаимодействии их с природными водами появились с применением термодинамических методов и кинетических моделей, развивавшихся Д.С. Коржинским [1962, 1969], В.А. Жариковым [1976], И.К. Карповым [1981], Ф.А. Летниковым [1965], Б.Н. Рыженко [1981], И.Д. Рябчиковым [1975], И.Л. Ходаковским [1975], Р.М. Гаррелсом [1962], Р.М. Гаррелсом и Ч.Л. Крайстом [1968], А. Ласагой [Lassaga, 1983, 1984], Т. Пачесом [Paces, 1973, 1976, 1983], И. Тарди [Tardy, 1971], Г.Хелгесоном [Helgeson, 1969, 1971, 1979] и другими исследователями.

Много работ было посвящено собственно гидрогеохимии; в них рассмотрены особенности химического состава различных типов природных вод [Вернадский, 1960; Алекин, 1953; Басков, 1976; Виноградов, 1967; Воронков, 1970; Зайцев, 1975; Зверев, 1968; Кирюхин, Толстихин, 1987; Кононов, 1983; Коротков, 1983; Коротков, Павлов, 1972; Крайнов, Швец, 1980; Овчинников, 1963, 1970; Пиннекер, 1966; Питьева, 1978; Шварцев, 1978; Швец, 1973; Шишкина, 1972; Шербаков, 1968; Шербаков и др., 1974; Гольдберг, 1963; Хорн, 1972; Livingstone, 1963; Mannheim, Sayles, 1969; и др.].

В последнее время все больше исследователей начинают понимать значение природных вод как одного из важнейших факторов развития тех или иных этапов седименто- и литогенеза. До начала 70-х годов специальные работы, посвященные гидрогеохимическим особенностям осадочного процесса, не проводились. Идея подоб-

ных исследований была заложена П.П. Тимофеевым и А.В. Шербаковым [1972], которые подчеркнули, что одной из назревших задач является выяснение роли газоводных палеорастворов в обусловливании направленности и интенсивности преобразования минерального и органического вещества. По их мнению, проблема гидрогеохимии осадочного процесса включает изучение как общих закономерностей, так и отдельных стадий, начиная от мобилизации и кончая метаморфизмом.

В развитии этих идей изучение гидрогеохимических закономерностей осадочного процесса в течение ряда лет велось в Геологическом институте Российской Академии наук сначала в лаборатории гидрогеохимии осадочного процесса, а затем в лаборатории геоэнергетики и гидрогеохимии [Зверев, 1982, 1983; Зверев и др., 1974; Зверев, Тимофеев, 1976; Кононов и др., 1989; Кононов и др., 1990; Тимофеев, Зверев, 1991; Тимофеев и др., 1985, 1986, 1988; Шербаков, Зверев, 1980; Timofeev, Zverev, 1976; Zverev, 1977, 1983; и др.).

Настоящая работа представляет собой первую попытку разработки общих теоретических закономерностей развития гидрогеохимических процессов седименто- и литогенеза. Среди основных задач, которые в той или иной мере решаются здесь, необходимо отметить:

выявление роли природных вод среди других источников энергии, контролирующих развитие современного осадочного процесса;

оценку масс природных вод, выделившихся из осадочных пород в ходе их эволюции, и баланса природных вод, участвующих в современных процессах седименто- и литогенеза;

обсуждение теоретических вопросов массопереноса природных водных растворов, их строения и взаимодействия с минеральным веществом горных пород, необходимых для изучения осадочного процесса;

рассмотрение геохимических особенностей природных вод, контролирующих развитие отдельных этапов седименто- и литогенеза;

исследование направленности и кинетики процессов взаимодействия между природными водами и минеральным веществом, сравнительный их анализ на основных этапах осадочного процесса.

Содержание отдельных разделов работы обсуждалось с В.А. Грабовниковым, Д.В. Гричуком, В.Ю. Лаврушиным, В.Н. Холодовым. Постоянную помощь в подготовке рукописи к печати оказывала Е.О. Золотых. Всем им автор выражает глубокую благодарность.

Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность члену-корреспонденту РАН П.П. Тимофееву за постоянное внимание к работе и академикам В.А. Жарикову и В.И. Осипову за поддержку, без которой монография не вышла бы в свет.

Автор отдает себе отчет в том, что он не смог с достаточной полнотой рассмотреть все стороны гидрогеохимических особенностей процессов седименто- и литогенеза. Так, в монографии не освещены вопросы галогенеза, детально разработанные некоторыми исследователями [Валяшко, 1961; и др.]. Полученные автором значения скоростей преобразования породообразующих минералов носят, конечно, сугубо приближенный характер, и в этом направлении предстоит еще долгая и кропотливая работа. Автор будет рад, если монография вызовет интерес у читателей и заранее благодарен за любые критические замечания.

Работа выполнена в Геологическом институте РАН. Закончена и подготовлена к печати в Инженерно-геологическом и геоэкологическом научном центре РАН.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Осадочный процесс, включающий в себя последовательно сменяющиеся друг друга стадии выветривания, мобилизации, переноса, седиментации, диагенеза, эпигенеза, метагенеза, метаморфизма [Пустовалов, 1956; Вассоевич, 1957; Страхов, 1960—1962; Коссовская, Шутов, 1963; Логвиненко, 1968; Тимофеев, Щербаков, 1972; Тимофеев и др., 1989; Холодов, 1983; и др.], можно рассматривать как переход системы, под которой мы понимаем любую массу горной породы, мысленно выделенную из окружающей среды (например, какая-нибудь осадочная формация и т.п.), из одного состояния в другое. Параметрами системы, определяющими в конечном итоге ее состояние, в случае рассматриваемых геологических тел являются температура, давление, сила тяжести, внутреннее взаимодействие различных фаз, содержание в них химических элементов и т.п.

Переход системы из одного состояния в другое сопровождается изменением ее внутренней полной энергии, которое определяется первым началом термодинамики — законом сохранения энергии и может быть выражено [Керн, Васброд, 1966; Жариков, 1976] следующей генеральной зависимостью:

$$dV = dG - dA + dW,$$

где dV — изменение внутренней энергии системы; dG — тепло, полученное или отданное системой; dA — энергия работы, совершенной системой или над нею; dW — энергия химических превращений.

Опираясь на этот фундаментальный закон термодинамики, рассмотрим основные источники энергии — движущие силы современного осадочного процесса.

Источники энергии, обуславливающие развитие осадочного процесса

Основными источниками энергии, определяющими развитие осадочного процесса, являются тепло, поступающее от Солнца и генерируемое внутри Земли, механическая работа, совершаемая под действием сил гравитации, и химические процессы, возникающие в результате переноса вещества от окружающей среды к системе и от нее или в самой системе [Тимофеев и др., 1989; Зверев, 1983].

Тепловое поле. Солнечная радиация. Через атмосферу на поверхность Земли поступает огромное количество энергии от Солнца. Основную ее часть составляет тепло, которое попадает на границу верхней атмосферы в количестве $0,032$ кал/см²·с. Из общего его количества лишь 43% достигает земной поверхности и поглощается ею, 42% возвращается в мировое пространство в виде отраженной радиации и 15% поглощается атмосферой, обуславливая ее горизонтальную и вертикальную циркуляцию.

Общее количество энергии, получаемое земной поверхностью, по данным М.И. Будыко [1956], равно $1,66 \cdot 10^{21}$ ккал/год.

Количество тепла, получаемое от Солнца каждой точкой земной поверхности,

далеко не одинаково и определяется временем года, географическим положением, абсолютной и относительной высотой местности, ориентировкой склонов по отношению к странам света, углом наклона местности, распределением суши и водных пространств, растительности и снежного покрова. Радиация, получаемая единицей земной поверхности, пропорциональна косинусу угла, образуемого перпендикуляром к поверхности и направлением потока лучистой энергии. Максимальное количество тепла земная поверхность получает в пределах тропиков.

Основные статьи расхода тепла, поступающего от Солнца на земную поверхность, следующие: непосредственное нагревание горных пород (мощность зоны влияния солнечного тепла — гелиотермозона — в разных районах неодинакова, она изменяется от нескольких до 100 м, составляя в среднем 20—30 м), нагревание и испарение природных вод.

Внутриземное тепло. Внутриземное тепло формируется в результате взаимодействия нескольких природных факторов, важнейшим среди которых, по мнению большинства исследователей [Вернадский, 1960; Тихонов, 1937; Любимова, 1966; и др.], считается генерация тепла в результате радиоактивного распада U^{238} , Th^{232} и K^{40} . Помимо него, несомненное значение имеет тепло, выделенное в процессе гравитационной перестройки первоначально однородного шара в современную слоистую планету с плотным железным ядром, и тепло, выделяемое в результате изменения энергии вращения земного шара. Представляется, что два последних источника имели большое значение на начальных этапах развития Земли.

Проблема происхождения глубинного тепла имеет фундаментальные значения для геологии, так как в конечном итоге ее решение — это решение вопроса о движущих силах геологической эволюции. При обсуждении же нашей проблемы вопрос об источниках глубинного тепла не имеет решающего значения. Более важно знать, как количественно это тепло влияет на распределение температур в литосфере, как оно трансформируется в результате различных геологических процессов и какие дополнительные источники тепла существуют в верхних частях земной коры.

Среди геологических процессов, превращающих внутриземную энергию из одной формы в другую и перераспределяющих ее между различными зонами земной коры, наибольшее значение имеют тектонические и метаморфические процессы [Поляк и др., 1972; Зверев, 1972]. Эти явления не носят общепланетарного соотношения между приходом и расходом глубинной энергии, занимая промежуточное положение между ее первичными источниками и способами расхода, но в геоэнергетическом балансе отдельных районов они могут выступать в роли важнейших его составляющих.

Характерной особенностью теплового поля Земли является закономерное увеличение температур с глубиной. Наглядным параметром, показывающим это увеличение, служит геотермический градиент. Его значения на территории бывшего СССР, по данным Б.Г. Поляка и Я.Б. Смирнова [1968], варьируют от 0,6 до 6,6, составляя в среднем $2,65^{\circ}\text{C}/100$ м. Существует связь между значениями геотермического градиента, с одной стороны, и распределением температур в толще земной коры и возрастом складчатости — с другой.

В непосредственной близости от действующих вулканов, а также в районах активной геотермальной деятельности величины геотермических градиентов намного превышают приведенные значения, составляя $50—70^{\circ}\text{C}/100$ м. Температуры вблизи магматических тел в зависимости от расстояния до интрузии могут достигать нескольких сот градусов и даже превышать 1000°C .

Наряду с эндогенными источниками глубинного тепла в толще земной коры также происходит генерация некоторого количества тепла. Исследования, выполненные А.С. Джамаловой [1967], показали, что в осадочном чехле радиоактивный распад сопровождается весьма значительным тепловым эффектом. Общее количество тепла, генерируемое этим процессом в верхней четырехкилометровой толще пород, в среднем достигает 10% от величины потока глубинного тепла, генерируемого у поверхности Земли.

Целый ряд экзогенных источников тепла в верхних частях земной коры связан с окислительно-восстановительными превращениями минерального и органического вещества, т.е. они представляют собой энергию, выделяемую в результате химических процессов, роль которых будет обсуждаться ниже.

Явления окисления охватывают главным образом зону проникновения атмосферного кислорода в земную кору [Щербаков, 1968]. Мощность этой зоны в общих чертах контролируется глубиной активной циркуляции подземных вод, поскольку основным механизмом поступления кислорода в глубь Земли является захват его инфильтрационными водами. В целом процессы окисления имеют экзотермический характер. Наибольший энергетический эффект среди них имеют реакции окисления органического вещества, которые происходят с выделением в среднем 78,4 ккал/г тепла, и сульфидов, средний тепловой эффект окисления которых составляет 2,19 ккал/г.

В тех случаях, когда это вещество образует в земной коре крупные скопления (залежи угля, битумов, полиметаллические месторождения), выделение тепла в результате реакций окисления может сильно разогреть вмещающие породы. Широко известна, например, локальная термоаномалия Янгантау, где в нижнепермских мергелях, содержащих рассеянное углистое вещество, на глубине около 90 м от дневной поверхности температура достигает 378°C [Пялипенко, 1966; Дольников, Зверев, 1981]. Весьма распространено и подземное горение углей. Примером может служить Фан-Ягнобское месторождение коксующихся углей в горах Памиро-Алая, где уже несколько сот лет происходит естественное горение углей.

Аналогичный характер имеют и реакции окисления неорганического вещества. В этом отношении типичны реакции окисления сульфидных руд (пирита, халькопирита, сфалерита и т.п.), особенно интенсивно развивающиеся в местах приповерхностного залегания рудных тел [Зверев и др., 1982].

Для получения данных о региональном тепловом фоне, связанном с окислением, нами выполнена количественная оценка теплового эффекта окисления органического вещества и сульфидов, рассеянных в земной коре. Основой для расчета послужили данные о среднем содержании $S_{орг}$ и $S_{пир}$ в горных породах оболочки земной коры, полученные А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским [1976] (табл. 1). Используя стандартные тепловые эффекты реакций окисления органики и сульфидов, подсчитаны суммарные потенциальные запасы тепловой энергии, содержащейся в органическом веществе и сульфидов. Для осадочного чехла эти значения соответственно равны $728,9 \cdot 10^{20}$ и $135,1 \cdot 10^{20}$ ккал и для земной коры — $1659,9 \cdot 10^{20}$ и $900,1 \cdot 10^{20}$ ккал.

Исходя из массы эродируемых пород на континентах, равной $25,33 \cdot 10^{15}$ г/год [Лисицын, 1978], и содержания органического углерода и сульфидов в осадочном чехле континентов, количество органики и сульфидов, ежегодно подвергающихся окислению, составляет примерно $0,127 \cdot 10^{15}$ и $0,086 \cdot 10^{15}$ г/год соответственно. По данным о среднем стандартном тепловом эффекте реакций окисления органики и сульфидов, приведенным выше, определена суммарная интенсивность выделения тепла за счет этих процессов, которая для органики составляет $99,5 \cdot 10^{15}$ и для сульфидов — $0,188 \cdot 10^{15}$ ккал. От этих значений легко перейти к региональным фоновым значениям выделения тепла, которое составит $0,976$ мВт/м² для органики $0,186$ мВт/м² для сульфидов (табл. 2).

Оценена также интенсивность выделения тепла за счет экзогенного окисления для платформенного и горно-складчатого регионов на которых проводились детальные исследования аномальных значений теплового потока. Это Русская платформа и Кавказ. Для них величина ежегодно эродируемого вещества была определена по сведениям Г.В. Лопатина [1952] о выносе взвешенных веществ. Исходя из этих данных и используя исследования о среднем содержании органики и сульфидов, рассчитан тепловой эффект в пределах названных структур, который для органики Русской платформы равен $0,265$ и Кавказа — $1,233$ мВт/м². Для сульфидов они соответственно равны $0,065$ и $0,199$ мВт/м². Из этого следует, что в горно-складчатых

Т а б л и ц а 1

Потенциальный тепловой эффект окисления органики и сульфидов в земной коре

Оболочка	Масса, г	Сорг			Сульфиды		
		Содержание		Потенциальный тепловой эффект окисления	Содержание		Потенциальный тепловой эффект окисления
		вес. %	г		кал	вес. %	
Осадочный чехол							
континентов,	$1,85 \cdot 10^{24}$	0,50	$93,1 \cdot 10^{20}$	$728,9 \cdot 10^{20}$	0,34	$61,7 \cdot 10^{20}$	$135,1 \cdot 10^{20}$
платформ,	$0,51 \cdot 10^{24}$	0,59	$30,1 \cdot 10^{20}$	$235,9 \cdot 10^{20}$	0,52	$26,5 \cdot 10^{20}$	$58,0 \cdot 10^{20}$
геосинклиналей	$1,34 \cdot 10^{24}$	0,47	$63,0 \cdot 10^{20}$	$493,3 \cdot 10^{20}$	0,27	$36,2 \cdot 10^{20}$	$79,3 \cdot 10^{20}$
Осадочный чехол земной коры в целом	$28,46 \cdot 10^{24}$	0,07	$212,0 \cdot 10^{20}$	$1659,9 \cdot 10^{20}$	0,144	$411,0 \cdot 10^{20}$	$900,1 \cdot 10^{20}$

Т а б л и ц а 2

Региональная интенсивность теплового эффекта окисления

Регион	Площадь, 10^6 км^2	Интенсивность эрозии, 10^{15} г/год	Сорг		Сульфиды	
			Окисляемая масса, г/год	Интенсивность выделения тепла, мВт/м^2	Окисляемая масса, г/год	Интенсивность выделения тепла, мВт/м^2
Русская платформа	3,641	0,158	$0,93 \cdot 10^{12}$	0,265	$0,82 \cdot 10^{12}$	0,065
Кавказ	0,228	0,058	$0,27 \cdot 10^{12}$	1,233	$0,156 \cdot 10^{12}$	0,199
Земная кора	135	25,33	$126,6 \cdot 10^{12}$	0,976	$86,1 \cdot 10^{12}$	0,186

областях интенсивность выделения тепла за счет экзогенного окисления органики и сульфидов на порядок выше, чем на платформах.

Сравнение полученных результатов с региональными величинами теплового потока позволяет заключить, что тепловой эффект окисления рассеянной органики и сульфидов соответственно на два и три порядка ниже регионального теплового потока из недр.

Другие геохимические процессы обладают значительно меньшим экзотермическим эффектом и не могут существенным образом влиять на распределение температур в литосфере.

Кроме рассмотренных выше процессов, широкое развитие которых в природе не вызывает сомнений, ряд исследователей обращают внимание на возможность осуществления и некоторых других аналогичных явлений. Так, П.Ф. Швецов [1974] подчеркивает необходимость учета энергетических превращений, сопровождающих литификацию тонкодисперсных осадков. А.И. Хребтов [1959] считает, что высокие температуры в недрах нефтегазоносных районов являются следствием роста пластового давления газовых залежей. Однако в настоящее время говорить об их значительном вкладе в формирование теплового поля земной коры вряд ли можно.

Механическая энергия. Важнейшим энергетическим фактором, обуславливающим развитие осадочного процесса, является гравитационное поле Земли, воспринимаемое на ее поверхности как сила тяжести. Значение этого фактора проявилось уже в первоначальном распределении вещества по зонам Земли.

Гравитационная энергия, по существу, представляет собой потенциальную

механическую энергию системы, которая измеряется работой, совершаемой средой, когда ее масса обратимо поднимается от уровня сравнения h^0 до h , т.е.

$$dU_g = (gh - gh^0)dm,$$

где h — абсолютная высота положения системы; h^0 — абсолютная отметка уровня сравнения; g — ускорение силы тяжести; m — масса системы.

В ходе осадочного процесса потенциальная механическая энергия системы реализуется при переносе продуктов механического выветривания от мест их образования к участкам накопления.

С гравитационным полем Земли и преобразованием его в механическую энергию связан нисходящий цикл круговорота природных вод, обусловленный разностью механических потенциалов. Атмосферные осадки, выпадающие на поверхность Земли из облачных масс, а также воды, участвующие в поверхностном и подземном стоках, обладают огромными запасами кинетической энергии, которая расходуется на перенос взвешенных влекомых и растворенных веществ.

Другой вид механической энергии, реализуемой в ходе осадочного процесса, обуславливается давлением, возникающим от веса вышележащих пород. В среднем давление возрастает в зависимости от удельного веса пород на 250—300 бар на каждый километр нагрузки.

Энергия сжатия горных пород (dU_p) под влиянием давления выражается зависимостью

$$dU_p = -(P - P_0)dV,$$

где dV — объем системы; P и P_0 — давления, испытываемые системой в начальном и конечном состоянии.

Кроме всестороннего давления, выделяют также и направленное давление (стресс), которое оказывает на минеральные реакции такое же влияние, как и гидростатическое, приводя к увеличению их скорости [Винклер, 1969]. На основании изучения прочности пород при раздавливании доказано, что давление вышележащих пород может быть усиленно направленным не более чем на 2000—3000 бар.

Флюидные фазы, содержащиеся в капиллярах, тонких трещинах и порах пород, обычно находятся под давлением, равным давлению нагрузки. Однако при погружении осадка на значительные глубины, при переходе в жидкую фазу связанной воды, о чем более подробно будет сказано ниже, возникают зоны с аномально высоким пластовым давлением флюида, что во многих случаях приводит к разуплотнению пород и возникновению зон трещиноватости [Холодов, 1982; Файф и др., 1981; Кольская сверхглубокая, 1984].

Химическая энергия. Эта энергия представляет собой изменение полной внутренней энергии системы, которая может обмениваться веществом с окружающей средой. Она определяется числом молей различных компонентов, вводимых в систему или удаляемых из нее, и описывается уравнением

$$dU_x = (\mu_i - \mu_i^0)dn_i,$$

где dU_x — изменение химической энергии, вызванное переносом молей вещества i из части системы, где химический потенциал равен μ_i^0 , в другую часть системы с химическим потенциалом μ_i .

Химическая энергия наиболее распространенных в природных условиях изотермоизобарических систем характеризуется так называемой свободной энергией Гиббса, изменение которой отражает тепловой и объемный эффекты химических процессов в системе [Жариков, 1976].

Термодинамический потенциал Гиббса представляет собой уравнение

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{\text{прод}}}{a_{\text{исходн}}} - RT \ln K^0 = G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{прод}}}{a_{\text{исходн}}},$$

где R — газовая постоянная; T — температура; K^0 — термодинамическая константа равновесия; $a_{\text{прод}}$ и $a_{\text{исходн}}$ — соответственно активности продуктов реакции и исходных веществ.

Тепловой эффект любой реакции $\sum_i n_i M_i \rightarrow \sum_j n_j M_j$ описывается уравнением изменения энтальпии

$$\Delta H^0 = \sum_j n_j (H^0) - \sum_i n_i (H^0),$$

где H^0 — энтальпия образования минералов или ионов в водном растворе (Керн, Вайсброт, 1966).

Свободная энергия образования Гиббса связана с энтальпией уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔS — энтропия.

В большинстве случаев, как сказано выше, изменение химической энергии природных минеральных систем происходит в результате переноса "вполне подвижных компонентов" [Коржинский, 1962, 1969] от среды к системе или наоборот.

Суммарное изменение химической энергии системы можно представить как сумму произведений удельных изменений свободной энергии реакций, происходящих в системе на массу соответственно измененных или выщелоченных минеральных веществ. Однако поскольку большинство реакций связано с поступлением и отводом вполне подвижных компонентов в систему или от нее, то суммарное изменение химической энергии системы с весьма подвижными компонентами можно определить по уравнению

$$dU_x = \sum \Delta G(n_j - n_i),$$

где ΔG — удельная свободная энергия реакции; n_j и n_i — количество участвующих в реакциях преобразования весьма подвижных компонентов, соответственно привнесенных в систему и вынесенных из нее.

Особая форма проявления химической энергии — органическая деятельность, развитие которой связано с постоянным поступлением энергии от Солнца. Ультрафиолетовое излучение обуславливает развитие фотосинтеза, который преобразует солнечную энергию в химическую. Под действием квантов солнечного света осуществляется синтез CO_2 и H_2O в органические соединения, в которых углерод и водород частично освобождены от связей с кислородом, накапливая потенциальную химическую энергию. В результате фотосинтеза происходит образование свободного кислорода, энергетическая роль которого, как наиболее мощного окислителя, исключительно велика. Органические соединения в значительном большинстве устойчивы только в живом веществе и после гибели организмов окисляются, образуя CO_2 и H_2O и выделяя аккумулированную при фотосинтезе энергию.

В процессе жизнедеятельности организмы выделяют также ряд минеральных соединений, которые переходят в природные воды и являются весьма активными компонентами, принимающими участие в преобразовании минерального вещества.

Таким образом, на поверхности Земли, в ее водной оболочке и в самых верхних частях земной коры, совершается мощный биологический круговорот вещества, начальным звеном которого является фотосинтез, создающий соединения, богатые потенциальной химической энергией, а конечным — окисление и минерализация органических соединений с образованием относительно инертных веществ.

Определенными запасами потенциальной химической энергии обладают захороненные в виде угля, нефти, горючих сланцев и газов продукты органической деятельности. Реализация этой энергии осуществляется в результате окисления в процессе регрессивного эпигенеза и гипергенеза.

Общая масса живого вещества, ежегодно образующегося на Земле, по А.П. Виноградову, оценивается в $l \cdot 10^{11}$ г, а вся масса живого вещества, генерированного за время существования жизни на Земле, — в $4 \cdot 10^{25}$ г.

Интенсивность биологического круговорота изменяется по климатическим поясам. Чем теплее и влажнее климат, тем больше продуцируется биомасса, т.е. больше аккумулируется солнечная энергия в виде химической, тем интенсивнее ее воздействие на минеральное вещество горных пород, тем интенсивнее вовлекаются в миграцию находящиеся в горных породах химические элементы.

Энергетический анализ отдельных стадий осадочного процесса

Энергетический анализ отдельных стадий осадочного процесса включает рассмотрение движущих сил, контролирующих развитие каждой из выделенных стадий, и факторов, определяющих внутреннюю энергию системы, находящейся в условиях той или иной стадии.

Выветривание. Внутренняя энергия системы, находящейся в зоне выветривания, определяется следующим образом.

Основным источником тепла горных пород зоны выветривания является солнечная радиация. Под воздействием колебания температуры и связанных с нею фазовых переходов воды осуществляется механическая денудация кристаллических горных пород, которая повышает геологическую активность вещества, делает его более способным вступать в различные физико-химические взаимодействия с окружающей средой и перемещаться по земной поверхности. По самым приближенным подсчетам, на процессы выветривания расходуется 0,001 часть солнечной энергии, получаемой поверхностью Земли ($l \cdot 10^{21}$ кал/год).

Механическая энергия, реализуемая в ходе выветривания, связана в основном с гравитационным перемещением природных вод под действием механического потенциала в виде атмосферных осадков, поверхностных временных водотоков, почвенных и грунтовых вод.

Химическая энергия, обуславливающая процессы выветривания, имеет как неорганическое, так и органическое происхождение. Изменение химической энергии систем в зоне выветривания в значительной степени связано с притоком в жидкой фазе активных компонентов, определяющих разложение минерального вещества. Из неорганических соединений это CO_2 и H^+ . В результате органической деятельности образуются химически активные вещества, в первую очередь O_2 , CO_2 , и органические кислоты, которые поступают в природные воды и усиливают их способность разрушать горные породы. Следует отметить, что по мере распространения жизни на Земле энергия биологического круговорота все больше воздействовала на процессы выветривания, увеличивая их эффективность. Начиная с позднего палеозоя формируется почвенный слой, в котором благодаря развитию органической деятельности и участию продуктов распада этого слоя процессы химического выветривания достигают наивысшей активности.

В общем виде уравнение баланса внутренней энергии систем в зоне выветривания может быть представлено следующим образом: $dU_{\text{выветр}} = dG_{\text{соли}} - dA_{\text{природ.вод}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг}}$

Мобилизация, перенос и седиментация. Основным источником тепла для веществ, участвующих в этих процессах, является солнечная энергия. Большая часть ее расходуется на нагревание горных пород и поверхностных вод.

Описываемые процессы в значительной мере связаны с действием сил гравитации, которые проявляются через рельеф планеты. Потенциальная гравитационная энергия возвышенного рельефа, связанного с тектоническим развитием земной коры, передается выпадающим на ее поверхность массам атмосферных осадков и трансфор-

мируется в механическую работу природных вод по мобилизации, переносу и седиментации выветрелого материала. В результате этого продукты выветривания, образующиеся на континентах, периодически подвергаются размыву и перемещению сначала во внутриматериковые понижения, а затем в глубокие, длительно существующие прогибы — впадины окраинных и внутренних морей и океанов, где и дают начало осадочным образованиям.

Максимальных значений механическая работа по мобилизации и перемещению продуктов выветривания на поверхности Земли достигает в областях динамического рельефа и жаркого гумидного климата.

Определенная роль в развитии процессов мобилизации, переноса и седиментации принадлежит химической энергии. В результате постоянного контакта с природными водами и частой смены гидрогеохимических сред продолжают процессы преобразования минерального вещества. Значительное место в нем принадлежит органическому веществу. С деятельностью организмов связано образование целого ряда органических пород: известняков, углей, нефти и т.п.

В общем виде уравнения баланса внутренней энергии систем в процессе мобилизации, переноса и седиментации следующие:

$$dU_{\text{моб}} = dG_{\text{соли}} - dA_{\text{пород}} - dA_{\text{природ.вод}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг}}$$

Диагенез. В процессе диагенеза участвующее в нем вещество получает тепло из двух источников: от Солнца и теплового потока, идущего из недр Земли. Однако количество того и другого здесь сравнительно невелико и постоянно; поэтому тепловой режим зоны диагенеза выдержан во времени и пространстве.

Значительное влияние на процессы диагенеза оказывает механическая энергия давления вышележащих пород и вод, хотя абсолютная величина давления также невелика. Под влиянием гравитации происходит дегидратация осадка, отжим иловых вод, уплотнение, агрегация и слипание частиц осадка, что в конечном итоге приводит к образованию плотной породы.

Основным энергетическим фактором диагенеза является изменение химической энергии, которая в своей значительной части определяется распадом органического вещества, захороняющегося одновременно с минеральным. Привнос различных компонентов из окружающих сред играет меньшую роль.

Уравнение баланса внутренней энергии систем в зоне диагенеза может быть представлено в виде

$$dU_{\text{диаг}} = dG_{\text{соли}} + dG_{\text{внутр}} - dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.орг}} + dW_{\text{хим.неорг}}$$

Катагенез. Горные породы зоны катагенеза основную часть тепловой энергии получают в виде теплового потока из недр Земли. Сравнительно незначительную роль играют также имеющиеся локальные распространение экзогенные источники тепла. Необходимо отметить, что с увеличением температуры, в частности, связана перестройка глинистых минералов и образование гидрослюдов.

Механическая энергия, реализуемая в ходе катагенеза, имеет двойное происхождение. Это перемещение гравитационных подземных вод под действием механического потенциала, которое в этой зоне осуществляется сравнительно активно, а также выделение связанных вод в свободное состояние под действием веса вышележащих пород.

Наибольший энергетический эффект в преобразовании минерального вещества на данной стадии вносит химическая энергия, которая реализуется в результате постоянного привноса "весьма подвижных компонентов" подземными водами, как инфильтрационными, так и выделяющимися, которые были связаны в глинистых породах. На этом этапе роль компонентов органического происхождения начинает уменьшаться и на первый план выходят неорганические соединения.

В общем виде уравнение баланса внутренней энергии систем зоны катагенеза

Таблица 3

Сравнительная оценка роли отдельных источников энергии в развитии осадочного процесса

Стадии осадочного процесса	Тепловое поле			Механическая энергия			Химическая энергия	
	Солнца	внутриземных эндогенных процессов	экзогенных процессов	горных пород	природных вод	давления	неорганических компонентов	органических компонентов
Выветривание	+++	+	+	+	+++	-	+++	+++
Мобилизация, перенос, седиментация	++	-	-	+++	+++	-	++	++
Диagenез	+	+	+	-	++	+	+	+++
Катагенез	-	++	+	-	++	+	++	+
Метагенез	-	+++	-	-	+	++	++	-
Метаморфизм	-	+++	-	-	+	+++	+	-
Регрессивный катагенез	+	+	+	-	+	+	+	+

Примечание. Значение источника энергии: +++ — определяет развитие процесса; ++ — значительно, но соизмеримо с другими источниками; + — невелико, но сравнимо с другими источниками; — — не влияет на развитие процесса.

можно представить как

$$dU_{\text{кат}} = dG_{\text{внутр}} + dG_{\text{экс}} - dA_{\text{вод}} - dA_{\text{давл}} - dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг}}$$

Метагенез и метаморфизм. В энергетическом отношении отмеченные стадии осадочного процесса сравнительно близки и их целесообразно рассматривать вместе. Они реализуются в условиях постоянно увеличивающихся по мере погружения породы температуры и давления.

Основным источником энергии преобразования вещества на таких стадиях является региональное тепловое поле Земли. Энергия давления вышележащих пород также начинает играть большую роль. Этим, в частности, обусловлено продолжающееся выделение физически и химически связанных вод. Проявление химической энергии на стадиях метагенеза и метаморфизма связано с преобразованиями, происходящими внутри системы.

Определенные искажения "нормальных" стадийных изменений осадочных пород возникают под влиянием возмущений теплового поля в местах поступления дополнительных потоков энергии от внедрившихся магматических тел, высокотемпературных флюидов, содержащих большое количество активных весьма подвижных компонентов, а также энергии односторонне направленного давления — "стресса" в районах разрядки напряжений земной коры.

В общем виде уравнение внутренней энергии системы на стадиях метагенеза и метаморфизма следующее:

$$dU_{\text{мет}} = dG_{\text{внутр}} + dG_{\text{магм}} - dA_{\text{вод}} - dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.неорг}}$$

Регрессивный катагенез. Источники энергии, определяющие преобразование минерального вещества на стадиях регрессивного катагенеза и гипергенеза, практически те же, что и на стадии прогрессивного катагенеза. Основное различие заключается в том, что рассматриваемые этапы происходят в условиях постоянно снижающихся давлений и уменьшающихся тепловых потоков. Наряду с последним в отдельных районах существенное значение имеет тепло, возникающее в результате процессов окисления минеральных и органических веществ. В самых верхних частях разреза начинает оказывать влияние и солнечная энергия.

Развитие процессов регрессивного катагенеза в значительной степени связано с

механической энергией миграции подземных вод, роль которой постоянно возрастает по мере подъема породы к поверхности и прогрессивной гидратацией минерального вещества. Большое значение имеет также химическая энергия, с изменением которой связаны широко распространенные в этой зоне процессы окисления.

Общий вид уравнения баланса внутренней энергии систем в зонах инфильтрационного катагенеза и гипергенеза следующие:

$$dU_{\text{рег.кат}} = dG_{\text{внутр}} + dG_{\text{экс}} + dG_{\text{соли}} - dA_{\text{воды}} + dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг}}$$

В табл. 3. дана сравнительная оценка роли отдельных источников энергии на разных стадиях осадочного процесса. Из нее следует, что лишь два источника энергии определяют развитие всех без исключения стадий осадочного процесса. Это механическая энергия движения природных вод и химическая энергия, возникающая при перераспределении неорганического вещества в жидкой фазе.

Таким образом, можно считать, что механическая и химическая энергии природных вод являются, вне всякого сомнения, определяющими в развитии всех стадий осадочного процесса.

ГЛАВА ВТОРАЯ

БАЛАНС ПРИРОДНЫХ ВОД ЛИТОСФЕРЫ И ОСАДОЧНЫЙ ПРОЦЕСС

Состояние воды в гидросфере

Структура и свойства воды. Закономерности накопления подземных вод в земной коре тесным образом связаны со структурой и свойствами воды. До настоящего времени не разработана единая теория жидкостей и нет теории, объясняющей все аномальные свойства воды по сравнению с другими простыми жидкостями. Существует ряд моделей воды, объясняющих ее свойства [Бернал, Фаулер, 1934; Самойлов, 1957; и др.].

По мнению большинства исследователей, наиболее современной является модель, рассматривающая воду как четырехкоординатосвязанную структуру с изогнутыми водородными связями, т.е. каждая молекула окружена в среднем четырьмя соседними, расположенными по вершинам тетраэдра.

Подобная структура воды объясняется характером ее молекулы, которая представляет собой равнобедренный треугольник. Вершину занимает атом кислорода, а два атома водорода находятся в его основании. Длина связи ОН составляет $0,9572 \times 10^{-8}$ см, а угол НОН — $104,523^\circ$. Приведенные значения относятся к гипотетическому равновесному состоянию молекулы. Ее размеры и форма изменяются при возбуждении в ней вращательных, колебательных и электронных степеней свободы.

Атом кислорода и два атома водорода являются ядрами молекулы воды, которая окружена 10 электронами, вращающимися попарно по одной круговой и четырем эллиптическим орбитам. Два полюса положительных зарядов молекул воды связаны с атомами водорода, а два отрицательных — с неподеленными парами электронов. Электронное облако молекулы воды имеет вид усеченного четырехлопастного винта, который может быть размещен в неправильном кубе. Атом кислорода оказывается при этом в центре, а два атома водорода — в противоположных углах одной из граней куба. Наличие дипольного момента у молекулы H_2O показывает, что она не обладает центром симметрии. Величина дипольного момента составляет 1,82 дебая.

Благодаря своему строению каждая молекула воды может участвовать в четырех водородных связях, которые и определяют физические свойства ее жидкого и твердого состояния. Водородная связь занимает промежуточное положение между

ковалентной и ван-дер-ваальсовой связями. От первой она унаследовала химическое взаимодействие между атомами водорода и кислорода и высокую энергию связи (3–5 ккал/моль), от ван-дер-ваальсовой – ее обратимость, т.е. способность легко разрушаться и вновь восстанавливаться. Наличие четырех водородных связей обуславливает связь каждой молекулы воды с четырьмя другими. Причем три центросимметричные связи соединяют молекулы, находящиеся внутри каждого слоя, а одна зеркально-симметричная – молекулы, относящиеся к разным слоям.

В свое время Дж. Бернал и Р. Фаулер [1934] выдвинули идею, что для воды характерны три основные формы расположения молекул: типа льда тридимитов, преобладающая при низких температурах (вода I); типа кварца, преобладающая при температурах, близких к стандартной (вода II), и типа жидкого аммиака с плотной упаковкой молекул, преобладающая при температурах, близких к критической (вода III).

В настоящее время эта модель претерпела существенные изменения, но основное ее положение о тетраэдрическом характере распределения молекул сохранено.

В отечественной гидрогеологической литературе [Блох, 1969; Кононов, 1968] в свое время большой популярностью пользовалась идея О.Я. Самойлова [1957], который выдвинул положение о частичном заполнении пустот ажурного тетраэдрического каркаса "дислоцированными" молекулами воды. Эти идеи легли в основу двухструктурной модели воды, согласно которой в воде одновременно существуют льдоподобная структура с пустотами, не занятыми молекулами воды, и разупорядоченная, соответствующая структуре льда, пустоты которой заполнены "дислоцированными" молекулами воды. В зависимости от температуры и давления равновесие между льдоподобной и разупорядоченной структурами смещается в ту или иную сторону.

В подземной гидросфере вода находится в постоянном взаимодействии с твердой фазой, что определенным образом изменяет ее структуру. Тем не менее В.И. Кононов [1968] выделил в подземной гидросфере три характерных термодинамических рубежа, разделяющих ее на зоны с различными структурными состояниями воды и, следовательно, с различными ее свойствами.

Первой границей служит точка замерзания воды. Ниже ее вода находится в твердой фазе. Молекулы воды в этой зоне образуют строгоупорядоченную решетку льда, и их положение фиксируется водородными связями.

Второй граничной точкой является критическая температура, выше которой происходит разрыв водородных связей и вода переходит в газообразное состояние. При высоких давлениях плотность флюида увеличивается и, по-видимому, возникают отдельные нестойкие димерные ассоциации молекул. В результате возникает так называемая сиботаксическая структура, под которой понимается разупорядоченная рыхлая структура надкритического флюида с островками кристаллоподобных ассоциатов.

Выше температуры 700°C происходит полное исчезновение димерных ассоциатов. Выше этой третьей граничной точки вода будет находиться исключительно в газообразном состоянии.

Гидрофизические зоны подземной гидросферы. В соответствии с фазовым состоянием и структурой подземных вод в зависимости от термодинамических условий в пределах земной коры выделяется 5 гидрофизических зон [Макаренко и др., 1970; Ильин и др., 1974].

I зона твердой воды ограничивается геозотермой, соответствующей температуре фазового перехода лед–вода при существующих в земной коре давлении и минерализации подземных вод. Ее мощность меняется от 0 до 1 км, что обусловлено величиной инсоляции и геологической историей района. Присутствие в верхних частях земной коры воды в твердой фазе в значительной мере препятствует миграции подземных вод, являясь своеобразным экраном на их пути.

II зона "жидких структурированных вод" ограничена геозотермами, отвечающими

условиям фазовых переходов вода–лед и вода–пар. Минимальная мощность II зоны отмечается в районах островных дуг; в эвгеосинклинальных и миевгеосинклинальных зонах кайнозойской тектонической активности ее мощность составляет 10–15 км; в областях палеозойской и мезозойской складчатости, а также в кайнозойских краевых прогибах и внутренних впадинах – 25 км. В областях докембрийской складчатости она достигает 80 км. II гидрофизическая зона – это та единственная зона, в верхней части которой и осуществляется миграция подземных вод.

Свойства воды во II зоне следующие: диэлектрическая проницаемость составляет 81–20, это характеризует воду как хороший полярный растворитель, что подтверждается и высокой плотностью (1, 1,5 г/см³); степень ионизации, равная 10⁻¹³–10⁻⁹, вполне может обеспечить гидролиз; пониженная вязкость свидетельствует о высокой подвижности и миграционной способности воды.

Остальные гидрофизические зоны для изучения собственно осадочного процесса решающего значения не имеют, поэтому мы лишь назовем их. III зона "уплотненного флюида" с субботаксической структурой ограничена геозотермами 450–700°C; IV зона "мономерных молекул воды" существует при температуре 700–1100°C и давлениях 50–100 тыс. атм; V зона "диссоциированной воды" ограничивается изотермами 1100–3700°C, давление в пределах этой зоны колеблется от 100 до 1200 тыс. атм.

Свободные и связанные воды. Подземные воды, содержащиеся в земной коре, по типу связи между жидкой и твердой фазами подразделяются на свободные, физически и химически связанные.

Свободные воды земной коры объединяют гравитационную воду и воду включений в минералах. Характерной особенностью гравитационных вод является их способность к передвижению под действием силы тяжести и напорного градиента. Масса гравитационной воды зависит от гранулометрического состава, пористости и трещиноватости породы. В глинах гравитационная вода находится в очень небольших количествах, а при существенном их уплотнении практически отсутствует.

Согласно современной классификации, разработанной Р.И. Злочевской [Злочевская и др., 1977], физически связанная вода, содержащаяся преимущественно в глинистых породах, подразделяется на три группы:

воды переходного состояния между связанной и свободной водой, удерживаемые в поре даже за счет энтропийного фактора – осмотическими силами и поверхностным натяжением. Количественно они равны разности влажности, соответствующей пределу текучести (W_r) и нижнему пределу пластичности (W_p);

воды, адсорбированные твердой поверхностью за счет сил межмолекулярного взаимодействия дальнего порядка, в результате чего происходит полимолекулярная сорбция воды. Ее количество варьирует от величины максимальной гигроскопической влажности глины ($W_{гг}$) до максимальной молекулярной влагоемкости ($W_{мм}$);

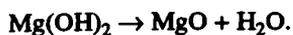
воды, адсорбированные наиболее активными адсорбционными центрами поверхности. Ее количество близко к объему условного монослоя и изменяется от гигроскопической влажности глин (W_r) до 0. Эта вода ближней гидратации взаимодействует с несбалансированными ионами кристаллической решетки.

Этим группам соответствуют примерно три критические температуры, обуславливающие массовое удаление влаги: 30–35, 55–70 и 80–90°C. В глинистых и других слоистых минералах молекулы адсорбционной воды могут также располагаться между слоями (каналами); по мере насыщения межслоевой водой расстояния между пакетами увеличиваются. Наибольшей способностью поглощать воду характеризуются монтмориллониты, в которых расстояния между пакетами достигает 17,8 Å. Широко известный переход монтмориллонитов в гидрослюда [Powers, 1959; Холодов, 1982, 1983] является важнейшим процессом дегидратации, с которым связано освобождение значительных масс воды. Температурный интервал этого перехода растянут до 100–140°C.

Для литологии представляет интерес и так называемая иммобилизованная влага полностью набухшего и неуплотненного состояния породы, количество которой равно разности между влагой свободного набухания и влажностью при пределе текучести ($W_{нб} - W_T$) [Брилинг, 1984].

Молекулы воды и ионы гидроксида играют большую роль в строении многих минералов, входя в их структуру.

Наиболее прочную связь с кристаллической решеткой имеет конституционная вода. Она входит в состав минералов в форме гидроксидных анионов (OH^-) и как ионы водорода (H^+), также входящие в состав многих минералов, выделяется при повышении температуры более 400°C ; так, температура дегидратации каолинита 560°C , мусковита – 820 , биотита – 1090°C . Нагревание гидроксидов, например брусита, сопровождается выделением воды и образованием простых оксидов:



Вода может также находиться в некоторых минералах в виде иона оксония (H_3O^+). Он обычно замещает крупные катионы, большей частью ионы K^+ , в структурах слоистых силикатов, например в гидрослюдах.

Менее прочно связана в минералах кристаллизационная вода, которая подразделяется на кристаллогидратную и цеолитную. При повышении температуры кристаллогидратная вода обычно выделяется, часто ступенчато. Наиболее простой пример выделения кристаллогидратной воды – это переход гипса в ангидрит. Различают катионную и анионную разновидности кристаллогидратной воды.

Цеолитная вода входит в состав минералов, занимая крупные полости и каналы в их кристаллической решетке. При нагревании до 500°C цеолиты постепенно, без скачков, обезвоживаются, а структура их алюмосиликатного каркаса сохраняется. При насыщении обезвоженных силикатов водой количество молекул воды восстанавливается.

Происхождение гидросферы

Происхождение гидросферы обсуждалось в работах многих исследователей (В.И. Вернадского, А.П. Виноградова, В.В. Белоусова, А.Б. Ронова, В.Е. Хаина, В.В. Руби, Е. Конвея, Х. Холланда и др.). Давно стало очевидным, что формирование современной массы воды на Земле невозможно объяснить без привлечения новейших космогонических гипотез, с одной стороны, а также без реконструкции процессов метаморфизма, гранитизации и выплавления базальтов — с другой. Поскольку все эти проблемы все еще не вышли из стадий научных гипотез, естественно, что проблема изменения объема воды во времени может быть рассмотрена только в самом первом приближении.

В вопросе о происхождении Земли автор поддерживает космогоническую концепцию О.Ю. Шмидта [1948], согласно которой формирование Солнца и планет произошло в результате аккреции холодного протопланетного облака, начавшейся около 5 млрд лет тому назад. Стяжение вещества при образовании Земли сопровождалось высвобождением огромного количества гравитационной энергии, часть которой пошла на разогрев планеты, другая трансформировалась в упругую энергию сжатой планеты, а остальное расходовалось на излучение в окружающее пространство. Возможно, что в конденсации и последующей дифференциации протозвезды большую роль играли магнетизм [Ларин, 1980] и радиогенный разогрев [Виноградов, 1967]. Возникновение ядра и мантии во времени предшествовало формированию внешних оболочек Земли.

Полная масса воды, сконцентрированной на поверхности планеты, рассеянной в породах литосферы и находящейся в мантии, оценивается в $3 \cdot 10^{25}$ г.

Обычно рассматриваются четыре гипотезы формирования гидросферы.

1. Очень ранняя аккумуляция воды за счет интенсивной дегазации на начальном

условиям фазовых переходов вода–лед и вода–пар. Минимальная мощность II зоны отмечается в районах островных дуг; в эвгеосинклинальных и миеосинклинальных зонах кайнозойской тектонической активности ее мощность составляет 10–15 км; в областях палеозойской и мезозойской складчатости, а также в кайнозойских краевых прогибах и внутренних впадинах – 25 км. В областях докембрийской складчатости она достигает 80 км. II гидрофизическая зона – это та единственная зона, в верхней части которой и осуществляется миграция подземных вод.

Свойства воды во II зоне следующие: диэлектрическая проницаемость составляет 81–20, это характеризует воду как хороший полярный растворитель, что подтверждается и высокой плотностью (1, 1,5 г/см³); степень ионизации, равная 10⁻¹³–10⁻⁹, вполне может обеспечить гидролиз; пониженная вязкость свидетельствует о высокой подвижности и миграционной способности воды.

Остальные гидрофизические зоны для изучения собственно осадочного процесса решающего значения не имеют, поэтому мы лишь назовем их. III зона "уплотненного флюида" с субтоаксической структурой ограничена геозонотермами 450–700°C; IV зона "мономерных молекул воды" существует при температуре 700–1100°C и давлениях 50–100 тыс. атм; V зона "диссоциированной воды" ограничивается изотермами 1100–3700°C, давление в пределах этой зоны колеблется от 100 до 1200 тыс. атм.

Свободные и связанные воды. Подземные воды, содержащиеся в земной коре, по типу связи между жидкой и твердой фазами подразделяются на свободные, физически и химически связанные.

Свободные воды земной коры объединяют гравитационную воду и воду включений в минералах. Характерной особенностью гравитационных вод является их способность к передвижению под действием силы тяжести и напорного градиента. Масса гравитационной воды зависит от гранулометрического состава, пористости и трещиноватости породы. В глинах гравитационная вода находится в очень небольших количествах, а при существенном их уплотнении практически отсутствует.

Согласно современной классификации, разработанной Р.И. Злочевской [Злочевская и др., 1977], физически связанная вода, содержащаяся преимущественно в глинистых породах, подразделяется на три группы:

воды переходного состояния между связанной и свободной водой, удерживаемые в поре за счет энтропийного фактора – осмотическими силами и поверхностным натяжением. Количеством они равны разности влажности, соответствующей пределу текучести (W_p) и нижнему пределу пластичности (W_p);

воды, адсорбированные твердой поверхностью за счет сил межмолекулярного взаимодействия дальнего порядка, в результате чего происходит полимолекулярная сорбция воды. Ее количество варьирует от величины максимальной гигроскопической влажности глины ($W_{гг}$) до максимальной молекулярной влагоемкости ($W_{ммв}$);

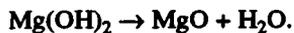
воды, адсорбированные наиболее активными адсорбционными центрами поверхности. Ее количество близко к объему условного монослоя и изменяется от гигроскопической влажности глин (W_g) до 0. Эта вода ближней гидратации взаимодействует с несбалансированными ионами кристаллической решетки.

Этим группам соответствуют примерно три критические температуры, обуславливающие массовое удаление влаги: 30–35, 55–70 и 80–90°C. В глинистых и других слоистых минералах молекулы адсорбционной воды могут также располагаться между слоями (каналами); по мере насыщения межслоевой водой расстояния между пакетами увеличиваются. Наибольшей способностью поглощать воду характеризуются монтмориллониты, в которых расстояния между пакетами достигает 17,8 Å. Широко известный переход монтмориллонитов в гидрослюды [Powers, 1959; Холодов, 1982, 1983] является важнейшим процессом дегидратации, с которым связано освобождение значительных масс воды. Температурный интервал этого перехода растянут до 100–140°C.

Для литологии представляет интерес и так называемая иммобилизованная влага полностью набухшего и неуплотненного состояния породы, количество которой равно разности между влагой свободного набухания и влажностью при пределе текучести ($W_{нб} - W_T$) [Брылинг, 1984].

Молекулы воды и ионы гидроксида играют большую роль в строении многих минералов, входя в их структуру.

Наиболее прочную связь с кристаллической решеткой имеет конституционная вода. Она входит в состав минералов в форме гидроксидных анионов (OH^-) и как ионы водорода (H^+), также входящие в состав многих минералов, выделяется при повышении температуры более 400°C ; так, температура дегидратации каолинита 560°C , мусковита – 820 , биотита – 1090°C . Нагревание гидроксидов, например брусита, сопровождается выделением воды и образованием простых оксидов:



Вода может также находиться в некоторых минералах в виде иона оксония (H_3O^+). Он обычно замещает крупные катионы, большей частью ионы K^+ , в структурах слоистых силикатов, например в гидрослюдах.

Менее прочно связана в минералах кристаллизационная вода, которая подразделяется на кристаллогидратную и цеолитную. При повышении температуры кристаллогидратная вода обычно выделяется, часто ступенчато. Наиболее простой пример выделения кристаллогидратной воды – это переход гипса в ангидрит. Различают катионную и анионную разновидности кристаллогидратной воды.

Цеолитная вода входит в состав минералов, занимая крупные полости и каналы в их кристаллической решетке. При нагревании до 500°C цеолиты постепенно, без скачков, обезвоживаются, а структура их алюмосиликатного каркаса сохраняется. При насыщении обезвоженных силикатов водой количество молекул воды восстанавливается.

Происхождение гидросферы

Происхождение гидросферы обсуждалось в работах многих исследователей (В.И. Вернадского, А.П. Виноградова, В.В. Белоусова, А.Б. Ронова, В.Е. Хаина, В.В. Руби, Е. Конвея, Х. Холланда и др.). Давно стало очевидным, что формирование современной массы воды на Земле невозможно объяснить без привлечения новейших космогонических гипотез, с одной стороны, а также без реконструкции процессов метаморфизма, гранитизации и выплавления базальтов — с другой. Поскольку все эти проблемы все еще не вышли из стадий научных гипотез, естественно, что проблема изменения объема воды во времени может быть рассмотрена только в самом первом приближении.

В вопросе о происхождении Земли автор поддерживает космогоническую концепцию О.Ю. Шмидта [1948], согласно которой формирование Солнца и планет произошло в результате аккреции холодного протопланетного облака, начавшейся около 5 млрд лет тому назад. Стяжение вещества при образовании Земли сопровождалось высвобождением огромного количества гравитационной энергии, часть которой пошла на разогрев планеты, другая трансформировалась в упругую энергию сжатой планеты, а остальное расходовалось на излучение в окружающее пространство. Возможно, что в конденсации и последующей дифференциации протопланеты большую роль играли магнетизм [Ларин, 1980] и радиогенный разогрев [Виноградов, 1967]. Возникновение ядра и мантии во времени предшествовало формированию внешних оболочек Земли.

Полная масса воды, сконцентрированной на поверхности планеты, рассеянной в породах литосферы и находящейся в мантии, оценивается в $3 \cdot 10^{25}$ г.

Обычно рассматриваются четыре гипотезы формирования гидросферы.

1. Очень ранняя аккумуляция воды за счет интенсивной дегазации на начальном

этапе геологической истории — этого взгляда придерживались А.П. Виноградов, А.Б. Ронов, Р. Гаррелс, Ф. Маккензи и другие исследователи.

2. Равномерное и постепенное наращивание количества воды в гидросфере, когда дегазация идет с практически постоянной скоростью, эта точка зрения была выдвинута В.В. Руби [Rubev, 1951].

3. Интенсивное накопление воды в гидросфере осуществлялось на последнем этапе развития земной коры; оно было обусловлено глобальным рифтогенезом, до которого накопление воды шло крайне медленно [Орленок, 1980].

4. Поступление воды из мантии происходит по более сложным зависимостям, связанным с серпентинизацией мантийных пород и другими процессами [Монин, Сорохтин, 1984; Сорохтин, 1974; Шопф, 1982].

Неопределенность решения задачи в значительной степени обусловлена тем, что изотопные данные, на которых решается проблема дегазации, истолковываются, к сожалению, не всегда однозначно. Так, результаты исследования стабильных изотопов Н- и О-элементов, входящих в состав молекул воды, допускают двойное толкование. Одни исследователи [Ферронский, Поляков, 1983] считают, что изотопный состав океанов остается постоянным и сохраняется на протяжении длительного геологического времени, являясь результатом унаследованного физико-химического и термодинамического равновесия, достигнутого в газовой фазе. Другими [Тейлор, 1972] выдвинута модель, согласно которой при постоянном росте Мирового океана изотопный состав H_2O мог оставаться неизменным в результате связывания тяжелого изотопа ^{18}O в осадочных породах и их метаморфических эквивалентах.

Изучение изотопного состава ксенона [Верховский и др., 1985; Standacher, Allegre, 1982] показало, что основная его масса была дегазирована в течение первых миллионов лет существования планеты. Результаты же изучения изотопов гелия дают основание заключить, что до настоящего времени полной дегазации мантии не произошло и потеря летучих продолжается, на что указывает также и выделение мантийного водорода и метана, приуроченных к зонам дислокаций и особенно к рифтовой системе Земли [Кононов, 1983; Rona et al., 1984]. Рассмотрение особенностей изотопии благородных газов позволило И.Н. Толстихину [Толстихин и др., 1985] обосновать следующую модель эволюции процессов дегазации. Он считает, что 50—60% летучих, выделившихся на начальном этапе развития планеты, были потеряны. Суммарная потеря летучих на этапе последующей дегазации, продолжающейся не менее 3,8 млрд лет, составила 35—40%. Скорость потерь газов Землей варьировала, возрастая в эпохи тектономагматической активности. Процесс дегазации продолжается и в современную геологическую эпоху.

В последние годы резко возрос интерес к исследованию состава флюидов, заключенных в горных породах. Изучение обширного материала (более 20 тыс. проб из пород различного состава и возраста) дало возможность Ф.А. Летникову [1985] оценить процесс глубинной дегазации. По его мнению, ранний этап развития Земли характеризовался интенсивным выносом углерода из недр на ее поверхность, что в какой-то степени делает правомерным сопоставление настоящего состояния Венеры с архейским этапом развития Земли. В соответствии с идеями Ф.А. Летникова на рубеже архея и протерозоя произошла инверсия флюидного режима эндогенных процессов с восстановительного на окислительный, в результате чего в земной коре усилилось выделение воды.

Таким образом, совместный анализ изотопных и петрогеохимических данных дает возможность заключить, что ранние этапы развития Земли характеризовались интенсивным выносом флюидов, в составе которых преобладали инертные газы и соединения углерода. Выделение воды в это время, судя по содержанию ее в атмосфере Венеры [Барсуков, 1985], было, по-видимому, небольшим. Лишь на рубеже архея и протерозоя началось более интенсивное удаление воды, связанное с окислением мантийного флюида при взаимодействии его с горными породами, продолжающееся до настоящего времени. В общем виде интенсивность накопления

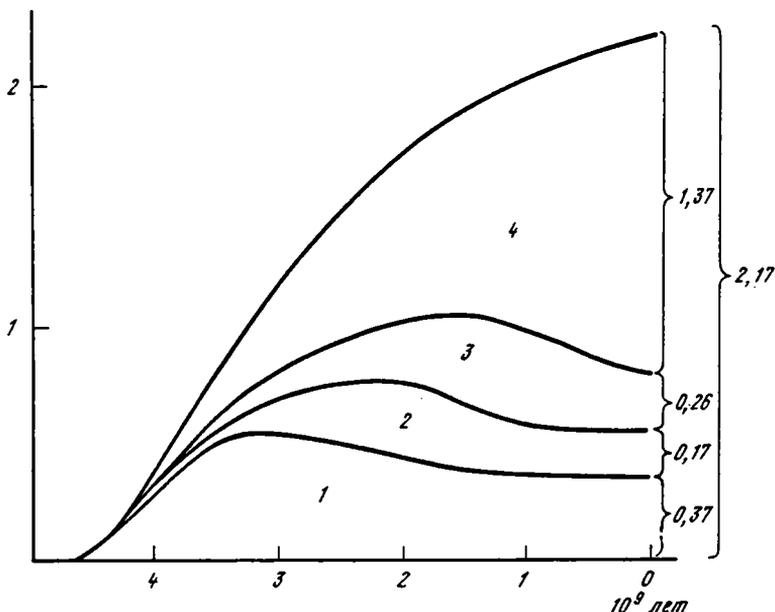


Рис. 1. Тенденции эволюции масс воды в оболочках земной коры и в поверхностной гидросфере
Оболочки: 1 — "базальтовая", 2 — "гранитная"; 3 — осадочная, 4 — поверхностная

воды в гидросфере и литосфере показана на рис. 1. Приведенная на нем кривая суммарного содержания воды в целом имеет ту же конфигурацию и подчинена той же зависимости, что и рассчитанная О.Г. Сорохтиным [1974]. Механизм образования воды также не совсем ясен, хотя он обсуждался во многих работах. В последнее время в геохимической литературе существуют три гипотезы: 1) вода представляет собой результат деятельности восходящих потоков летучих, независимых от магм и имеющих мантийное происхождение [Летников и др., 1977]; 2) вода наряду с летучими выделяется из магм, внедряющихся в земную кору и дегазирующихся по мере падения давления [Рябчиков, 1985]; 3) вода в составе мантийных флюидов перемещается к дневной поверхности по магматическим колоннам [Зотов, Жуков, 1985; Коржинский, 1962]. Вне зависимости от путей миграции мантийных флюидов в настоящее время сформировалось представление о восстановительном характере флюидов, мигрирующих в земную кору из верхней мантии. По представлениям А.А. Маракушева и Л.Л. Перчука [1974], источником флюидов могут служить не только гидриды [Ларин, 1980], но и оксиды, нитриды, сульфиды и другие соединения щелочных металлов с газовыми компонентами. По их гипотезе, в зонах восходящей гравикоонвекции на больших глубинах должно происходить некоторое разуплотнение мантии, способствующее разложению газовых соединений легких металлов. В первом приближении ювенильный флюид можно рассматривать как смесь "водородного", "углеродного" ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) и "углеводородного" компонентов. Диффузия флюида облегчена процессом восходящей конвекции вещества мантии и, особенно, чрезвычайно высокой проникающей способностью водорода.

По мнению А.А. Маракушева и Л.Л. Перчука [1974], Н.С. Никольского [1981, 1985] и других исследователей, миграция к поверхности Земли мантийного флюида, представленного в основном восстановленными газами, сопровождается их окислением, механизм которого, исходя из того, что основными компонентами мантийного флюида и летучих, выделяющихся из мантийных расплавов, являются H_2 , CO , CH_4 , можно представить следующими моделями.

Окисление водорода, который по сравнению с другими компонентами флюида обладает аномально высокой подвижностью и опережает основной поток флюидов [Летников и др., 1977], происходит по схеме $H_2 + \text{силикат} \rightarrow H_2O + \text{силикат}$, т.е. приводит к синтезу воды. В ходе этого процесса с увеличением активности воды происходит образование водосодержащих силикатов, амфиболов и слюд, масштабы которого контролируются количеством поступающего водорода и кинетическими факторами. С этим может быть связано возникновение мощных зон метасоматитов, сложенных биотит-мусковит-кварцевыми сланцами. Большую роль в окислении мантийных флюидов играет их взаимодействие с минеральным веществом горных пород, содержащих элементы переменной валентности. Ф.А. Летников с соавторами [1977], в частности, выделяют реакции окисления метана при взаимодействии с оксидами металлов ($4MeO + CH_4 \rightarrow 4Me + CO_2 + H_2O$) и водорода при взаимодействии с магнетитом ($Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$) и т.п.

В.А. Дриц с соавторами [1985] обосновали возможность образования воды при взаимодействии восстановленных газов в присутствии никель-железистого катализатора по реакции $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$. Преобразование водорода и метана в H_2O вытекает и из термодинамической оценки преобладающих компонентов в системах $H-O$ и $H-O-C$ на повышенном окислительном уровне кварц-магнетит-фаялитового буфера [Никольский, 1985]. Таким образом, целый ряд реакций взаимодействия восстановленного мантийного флюида с породой протекает с образованием воды. Из всего сказанного выше можно также заключить, что процессы окисления мантийных флюидов являются главным механизмом, ответственным за образование гидросферы.

Формирование свободной гидросферы нельзя истолковывать как процесс, прямо отражающий поступление воды из мантии; об этом однозначно свидетельствует анализ распределения воды в различных частях земной коры, а также анализ баланса воды в литосфере (см. дальше табл. 5 и 10 соответственно). Очевидно, что поступление воды из мантии и формирование таких скоплений, как моря и океаны, представляют собой совсем не адекватные друг другу явления, поскольку в разные геологические периоды судьба воды, попавшей в зону осадкообразования, была различной.

Согласно данным В.В. Руби [Rubeu, 1951] и Дж. Л. Калпа [Kulp, 1951], на астрономической стадии своего развития Земля не могла удержать ряд газообразных компонентов, и они уходили в мировое пространство: первичная атмосфера планеты была утеряна. Аналогичным образом H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 и CO в газообразном состоянии должны были покинуть планету; сохранилась лишь часть этих компонентов, которая в этом время находилась в связанном состоянии, т.е. была включена в твердое земное протовещество.

На ранних этапах развития Земли вода в основном расходовалась на гидратацию породообразующих минералов и лишь частично поступала на поверхность, образуя свободную гидросферу. Одним из важнейших процессов связывания воды в горных породах является серпентинизация основных пород, когда оливинсодержащие породы замещаются серпентином по схеме



В настоящее время процесс связывания воды основными породами широко развит в рифтовых зонах. Его интенсивность оценивается в $3,6 \cdot 10^{16}$ г/год [Павлов, 1977]. Широкое развитие базальтового субстрата на поверхности древнейших континентов [Холодов, 1975] способствовало обмелению древнейших палеоводоемов планеты и быстрому извлечению воды из гипергенного цикла. Вторым важнейшим способом связывания воды в породах являются процессы гранитизации, протекающие в условиях повышенного парциального давления H_2O во флюиде [Перчук, 1973]. Для этих процессов характерно формирование мощных зон метасоматитов, сложенных

биотит-мусковит-кварцевыми сланцами, и амфиболитов. При достижении оптимальных температур, давлений H_2O и плавления гранитоидов Ф.А. Летников [Летников и др., 1977] отмечает, что вхождение воды в состав амфиболов и слюд приводит к сдвигу реакции окисления водорода ($H_2 \rightarrow H_2O$) вправо, т.е. процессы гидратации породы в глубинных условиях характеризуются увеличением интенсивности окисления водорода и возрастанием количеств новообразованной воды. Помимо химического связывания в кристаллической структуре водосодержащих минералов значительные массы воды содержатся в расплавах, сохраняясь после кристаллизации породы в свободном состоянии в виде газово-жидких включений [Рябчиков, 1985].

На ранних этапах развития Земли флюиды, по-видимому, пронизывали земную кору более или менее равномерно, что, очевидно, и явилось причиной глобального развития процессов связывания воды в "базальтовой" и "гранитной" оболочках. В дальнейшем восходящие потоки мантийных флюидов все более локализовались в ослабленных зонах — магматических телах и заложенных в протерозое глубинных разломах. На современном этапе развития Земли они, по-видимому, сосредоточены исключительно в глобальной системе рифтов. Оставшаяся после процессов гидратации в свободном состоянии вода поступала в атмосферу и, начиная с момента, когда температура земной поверхности понизилась до значений меньших $100^\circ C$, концентрировалась в палеоводоемах на поверхности Земли.

Появление обособленных масс воды на поверхности планеты послужило толчком для возникновения ее поверхностного кругооборота; в результате воздействия воды и атмосферных газов на магматический субстрат в конечных водоемах стока на рубеже 4—3,5 млрд лет начали образовываться осадки и осадочные породы. Последние, в свою очередь, явились мощными аккумуляторами H_2O и на первых порах выводили из поверхностного круговорота большие количества воды, что обуславливало уменьшение объема свободной гидросферы [Холодов, 1986].

Таким образом, аккумуляция осадочными породами химически и физически связанных вод количественно преобладала на древних этапах истории планеты; только после возникновения мощного осадочно-эффузивного чехла, обеспечившего существование высоких температур и давлений, начали усиливаться процессы дегидратации, что впоследствии и привело к установлению относительного равновесия между привносом и выносом воды в глубоких частях стратосферы.

В основу оценки изменения масс природных вод в отдельных оболочках Земли (см. рис. 1) положены результаты наших расчетов, экстраполированные до начала геологической истории Земли в свете современных представлений о развитии литосферы. Исходя из общих схем эволюции земной коры [Хаин, 1973], эволюция гидросферы, включая содержание воды в отдельных оболочках, в общем виде представляется следующим образом.

На раннегеологическом этапе развития Земли (4,5—4 млрд лет тому назад) происходило образование первичной "базальтовой" коры, а также атмосферы и гидросферы. Большая часть последней в течение длительного времени (возможно, до конца раннего протерозоя) расходовалась на серпентинизацию первичной коры. В дальнейшем в связи с гранитизацией и метаморфизмом первичной "базальтовой" коры и начавшимся образованием континентов содержание воды в "базальтовой" оболочке постепенно уменьшалось (см. рис. 1). Образование "гранитной" оболочки началось на рубеже 4—3 млрд лет тому назад. В ходе формирования континентальной коры, наиболее интенсивно протекавшего в эпоху тектономагматической активизации, ее объем, а следовательно, и масса содержащейся в ней воды постепенно увеличивались. Затем, когда рост континентальной коры существенно замедлился, по-видимому, в соответствии с эпохами метаморфизма началось пульсационное выделение воды, которое достигло современного уровня примерно к началу кайнозоя. Древнейшие осадочные породы начали образовываться около 4—3,5 млрд лет тому назад. Вполне вероятно, что они появились несколько раньше "гранитной" оболочки,

являясь продуктом преобразования первичных магматических пород под влиянием энергии Солнца и в результате взаимодействия с водой и летучими.

На первых этапах развития осадочной оболочки существенно преобладали процессы аккумуляции воды; до начала фанерозоя масса связанной воды в ней постепенно возрастала, достигнув максимума.

Изменение массы воды в поверхностной гидросфере в ходе геологической эволюции Земли подчинено следующей зависимости. На ранних этапах она возрастает очень медленно, так как значительная часть воды, образуемой при дегазации мантии, расходуется на процессы гидратации минерального вещества (серпентинизация мантийного вещества), гранитизацию, а затем и на образование связанных вод в ходе осадочного породообразования. Интенсивный рост свободной гидросферы начался с того момента, когда темпы выделения связанных в горных породах вод превысили темпы их аккумуляции.

Количественная оценка содержания воды в земной коре

Попытки оценить количество воды в земной коре делались неоднократно. Следует назвать В. Руби [Rubeу, 1951], А.П. Виноградова [1967], А.Б. Ронова [1980], Г. Хесса [Hess, 1962], Е.С. Гавриленко и В.Д. Дерпгольца [1971], В.А. Ильина, В.И. Кононова и Б.Г. Поляка [1974], А.Н. Павлова [1977], П.П. Тимофеева, В.Н. Холодова и В.П. Зверева [1985, 1988].

В основу расчетов количества химически связанной воды, содержащейся в земной коре и ее осадочной оболочке, положены последние данные А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [Ронов, Я рошевский, 1976; Ронов, 1980], которые в течение длительного времени изучали химический состав земной коры как в целом, так и отдельных типов горных пород, оценив их объем и массу содержащихся в них химических элементов.

Таблица 4
Количество воды в осадочной оболочке континентальной коры
(по данным В.П. Зверева [Тимофеев и др., 1985])

Структура	Порода	Горные породы*		Химически связанные воды		Средняя пористость, %	Масса свободных и физических связанных вод, 10 ²⁰ г	Общая масса воды, 10 ²⁰ г
		Объем, 10 ⁶ км ³	Масса, 10 ²⁴ г	Содержание*, вес. %	Масса, 10 ²⁴ г			
Платформа	Пески	49,5	0,1163	2,22	25,8	26,25	129,9	155,7
	Глины	101,86	0,2496	4,56	113,8	23,93	243,7	357,5
	Карбонаты	53,46	0,1363	1,32	18,0	16,5	88,2	106,2
	Эвапориты	5,5	0,0121	5,59	6,8	—	—	6,8
	Эффузивы	9,68	0,0252	2,17	5,5	—	—	28,8
	Всего	220	0,5995	3,15	169,9	22,32	485,1	655,0
Геосинклиналь	Пески	109,62	0,2576	2,62	67,5	9,93	108,8	176,3
	Глины	220,86	0,5521	4,48	247,3	6,3	139,1	386,4
	Карбонаты	103,68	0,2644	1,55	41,0	5,83	60,4	101,4
	Эвапориты	1,08	0,0024	4,54	1,1	—	—	1,1
	Эффузивы	104,76	0,2724	1,06	28,7	—	—	47,1
	Всего	540	1,3488	2,85	385,6	6,06	326,7	712,3
Вся осадочная оболочка континентальной коры		760	1,8883	2,94	555,5	10,68	811,8	1367,3

*По А.Б. Ронову и А.А. Ярошевскому [1976] и А.Б. Ронову [1980].

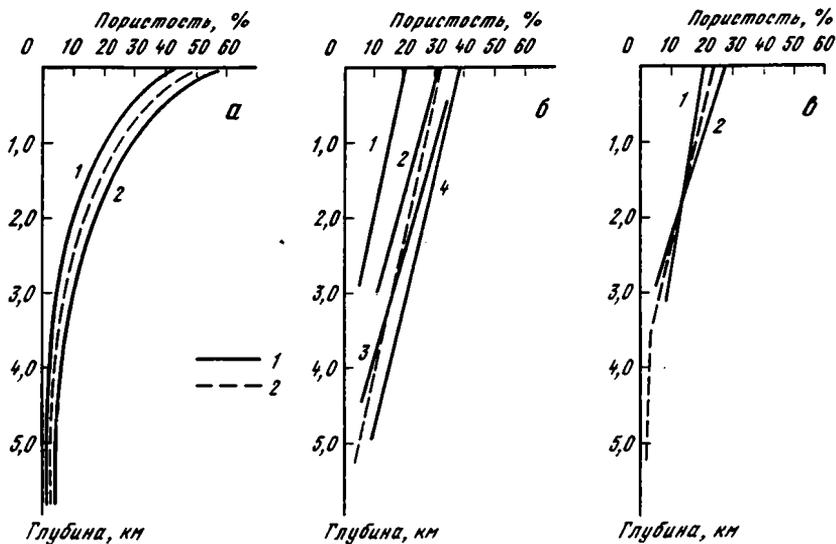


Рис. 2. Изменение пористости осадочных пород с глубиной

1 — кривые изменения пористости по фактическим данным; 2 — средние кривые изменения пористости, использованные в расчетах

а — глинистые породы: 1 — по Э.Э. Фотиади [1957], 2 — обобщенные результаты, Восточное Предкавказье; *б* — терригенные породы: 1 — по Э.Э. Фотиади [1957], 2 — обобщенные результаты, Восточное Предкавказье, 3 — по Б.К. Прошлякову [1960]; 4 — по В. Энгельгарту [1964]; *в* — карбонатные породы: 1 — По В. Энгельгарту [1964]; 2 — по Э.Э. Фотиади [1957]

Оценка количества свободных и физически связанных вод выполнена исходя из условия, что они полностью занимают поровое пространство горных пород. Для этого были определены значения средней пористости основных типов пород в пределах платформенных и геосинклинальных блоков континентальной земной коры, а также для основных оболочек, континентального, субконтинентального и океанических типов земной коры.

Величина средней пористости была оценена следующим образом: для песчаных, глинистых и карбонатных осадочных пород по данным лабораторных исследований кернового материала [Вассоевич, 1960; Прошляков, 1960; Энгельгарт, 1964; Мухин, 1965; Мюллер, 1971; и др.] построены интегральные кривые изменения пористости с глубиной, приведенные на рис. 2. На их основании, исходя из средней мощности осадков на платформах, и в геосинклиналях, на ЭВМ рассчитаны суммарные значения открытой пористости.

На основании полученных данных (для вулканогенно-осадочных пород величина пористости принята такая же, как и для песчаных) и исходя из положения, что вода полностью занимает поровое пространство пород, оценена масса свободных и физически связанных вод для основных типов горных пород платформенных и геосинклинальных структур осадочной оболочки континентальной коры (табл. 4).

В итоге масса химически связанной воды оценена в $0,555 \cdot 10^{23}$ г, свободных и физически связанных вод — в $0,812 \cdot 10^{23}$ г; общее их количество достигает $1,367 \cdot 10^{23}$ г.

Подобным же методом оценено и количество воды в осадочном слое океанического блока земной коры. Изменение пористости осадков с глубиной взято по данным Р. Хорна [1972] (рис. 3). Общее количество свободной, физической и химически связанной воды в осадочной толще океанической коры оценено в $1,212 \cdot 10^{23}$ г, т.е. несколько меньше, чем в осадочной оболочке континентальной коры.

Для субконтинентального блока земной коры содержание свободных и физически связанных вод рассчитано исходя из предположения, что в среднем площади,

Таблица 5

Количество воды в земной коре (по данным В.П. Зверева [Тимофеев и др., 1985])

Тип земной коры	Слой	Горные породы*			Химически связанные воды		Средняя пористость, %	Масса свободных и физически связанных вод, 10 ²⁰ г	Общая масса воды, 10 ²⁰ г	
		Объем, 10 ⁶ км ³	Средняя мощность, км	Масса, 10 ²⁴ г	Содержание, вес. %	Масса, 10 ²⁰ г				
Континентальный	Осадочный	760	5,0	1,8	2,94	555,5	10,68	811,8	1367,3	
	"Гранитный"	2520	16,9	6,83	1,46	997,2	1,5	378,0	1375,2	
	"Базальтовый"	3240	21,7	9,39	1,40	1314,6	0,72	426,3	1740,9	
	В целом	6520	43,6	18,11	1,60	2867,3	2,62	1616,1	4483,4	
Субконтинентальный	Осадочный	160	2,5	0,4	2,87	114,8	21,6	345,5	460,3	
	"Гранитный"	520	8,0	1,41	1,46	205,7	1,5	78,0	283,7	
	"Базальтовый"	860	13,2	2,49	1,40	348,6	0,72	113,0	461,6	
	В целом	1540	23,7	4,30	1,56	669,1	3,53	536,5	1205,6	
Океанический	Осадочный (I)	120	0,4	0,19	4,95	94,1	46,2	554,4	648,5	
	Вулканогенно-осадочный (II)	360	1,2	1,20	2,10	210,0	9,83	354,0	564,0	
	Базальтовый (III)	1690	5,7	4,90	3,0**	0,69	338,1	0,30	65,2	403,3
	В целом	2170	7,3	6,09		1,05	642,2		4,41	973,6
						1470,0			1535,2	
						1774,1			2747,7	
Земная кора	Осадочный	1400	—	3,49	2,78	974,4	14,76	2065,7	3040,1	
	"Гранитный"	3040	—	8,23	1,46	1202,9	1,5	456,0	1658,9	
	"Базальтовый"	5790	—	16,78	1,19	2001,3	0,59	604,5	2605,8	
	В целом	10230	—	28,50	1,46	3133,2			3,14	3126,2
						4178,6			7304,8	
						5310,5			8436,7	

*По А.Б. Ронову и А.А. Ярошевскому [1976] и А.Б. Ронову [1980].

**По У. Файфу, Н. Прайсу и А. Томпсону [1981].

Рис. 3. Изменение пористости донных океанических осадков (по: [Хорн, 1972])

занятые платформами и геосинклиналями, в пределах субконтинентов пропорциональны площади их на континенте и что изменения пористости в их толще аналогичны континентальному блоку. Общее содержание воды в осадочном чехле регионов с субконтинентальной корой составляет $0,46 \cdot 10^{23}$ г.

Всего в осадочной оболочке земной коры в настоящее время, по нашим данным, содержится $3,04 \cdot 10^{23}$ г воды, т.е. в 4,5 раза меньше, чем в современном океане.

В основу оценки содержания химически связанной воды в гранитной и базальтовой оболочках земной коры положены данные А.Б. Ронова [1980] по объемам горных пород и процентному содержанию воды (табл. 5). Масса химически связанной воды гранитной и базальтовой оболочки составляет $3,204 \times 10^{23}$ г, т.е. близка к общему содержанию воды в осадочной толще.

Более неопределен подсчет содержания физически связанной и свободной воды в гранитной и базальтовой оболочках, что обусловлено выбором параметров начальной и конечной пористости. В наших расчетах содержание свободной и физически связанной воды принято средним между теоретическими оценками У. Файфа [Файф и др., 1981] и экспериментальными определениями Ф.А. Летникова с соавторами [1977]. В итоге средняя пористость гранитной оболочки оценена приблизительно в 1,5%, базальтовой на континентах – в 0,72 и на океанах – в 0,3%. На основании этих данных определено суммарное содержание физически связанной и свободной воды в гранитной и базальтовой оболочках земной коры, которое равно $1,06 \cdot 10^{23}$ г.

Суммарное количество всех типов природных вод, содержащихся в земной коре, составляет $7,305 \cdot 10^{23}$ г, т.е. около 50% от массы поверхностной гидросферы.

Полученные данные несколько отличаются от цифр, приводимых другими авторами, например В.А. Ильным, В.И. Кононовым и Б.Г. Поляком [1974], по которым общее количество воды в земной коре составляет $8,6 \cdot 10^{23}$ г. Это отличие связано с использованием завышенных данных по содержанию воды в осадочной оболочке океана, а также в гранитной и базальтовой оболочках земной коры. К сожалению, в этой и в других публикациях отсутствуют исходные параметры расчетов, что в значительной мере затрудняет проверку и сравнение результатов, полученных разными авторами.

Исходя из идеи серпентизации базальтового слоя океанической коры, У. Файф, Н. Прайс и А. Томпсон [1981] допустили, что содержание химически связанной воды в его породах должно составлять 3%. В этом случае ее количество значительно возрастает и достигает $1470 \cdot 10^{23}$ г, что, в свою очередь, увеличивает общее количество воды в земной коре до $8437 \cdot 10^{20}$ г (см. табл. 5).

Круговорот природных вод

Происхождение гидросферы Земли тесным образом связано с возникновением самой планеты и особенностями ее внутреннего строения. В результате эволюции планеты к настоящему времени сформировалась поверхностная гидросфера с объемом свободных вод $1,54 \cdot 10^{24}$ см³. Основные ее составляющие приведены в табл. 6.

Большая часть поверхностной гидросферы, как хорошо известно, сосредоточена в

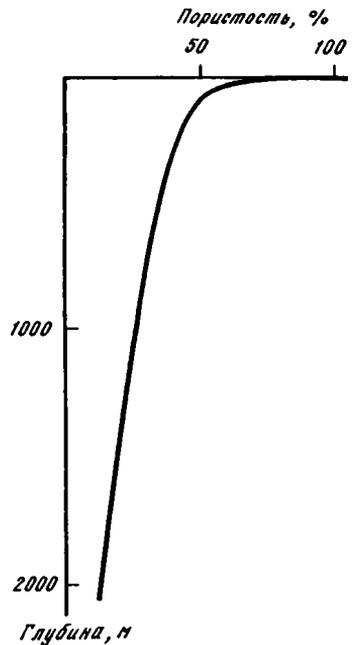


Таблица 6

Масса и интенсивность круговорота атмосферных и поверхностных вод Земли (по: [Мировой..., 1974])

Тип воды	Площадь распространения, 10^6 км^2	Масса воды, 10^{21} г	Интенсивность водообмена, 10^{18} г/год	Время возобновления
Мировой океан	361,3	1338,5	505 000	2500 лет
Ледники и постоянно залегающий снежный покров	16,23	24	2,5	9700 лет
В озерах	2,06	0,176	10,3	17 лет
В болотах	2,68	0,0115	2,3	5 лет
В руслах рек		0,0021	44,7	16 дней
В атмосфере	510	0,0129	577	8 дней
Поверхностная гидросфера	510	1538,53	—	—

океане, где содержится 98% поверхностных вод. Некоторая часть поверхностной гидросферы (~2%) приходится на ледники и водоемы, расположенные в пределах континентов, и самая незначительная доля (менее 0,001%) – на атмосферу и русла рек – наиболее подвижную часть гидросферы. Время возобновления для отдельных частей поверхностной гидросферы, с учетом геологического масштаба времени, невелико и изменяется от 8 дней – для атмосферной влаги до 9700 лет – для ледников.

Подземные воды земной коры также находятся в постоянном круговороте. В зависимости от механизма можно выделить два основных типа миграции воды: 1) собственно жидкой фазы, возникающей под влиянием разности механических потенциалов, и 2) вместе с содержащими их горными породами в ходе эволюции и движения земной коры.

Динамика подземной гидросферы верхних частей земной коры. Гравитационные подземные воды по давно сложившейся в гидрогеологии традиции делятся на зоны активного, сравнительно активного, замедленного и крайне замедленного водообмена. К сожалению, точных критериев выделения этих зон нет. Обычно используют предложенный Ф.А. Макаренко принцип, согласно которому за границы расслоения гидросферы принимают основные базисы дренирования – местные, региональные и глобальные, к которым относят уровень вреза рек, поверхность океана и изобату 2000 м, по которой выделяется граница распространения субконтинентальной коры. Интенсивность водообмена гравитационных подземных вод рассмотрена в настоящей работе для блока земной коры в пределах распространения континентальной и субконтинентальной коры. Зоны активного и сравнительно активного водообмена находятся в пределах континентов. Принимается, что гравитационные подземные воды присутствуют только в терригенных, карбонатных и вулканогенных породах, т.е. во всех основных типах, исключая глинистые. Исходя из соотношения рельефа в горных и равнинных районах, мощность зоны активного водообмена на платформах составляет около 100 м, а в горно-складчатых областях – 200 м. При оценке массы гравитационных вод мы исходили из условия, что вода полностью заполняет все поры, объем которых определен в соответствии с мощностью зоны и изменением пористости с глубиной.

Мощность зоны сравнительно активного водообмена взята по данным о средних высотах континентов для регионов с горным и равнинным рельефом за вычетом средней мощности зоны активного водообмена. Зона замедленного водообмена представляет собой блок земной коры от уровня поверхности океана до отметки 2000 м – границы континентального склона. Зона крайне замедленного водообмена распространена от последней отметки до наиболее характерных глубин океана без учета глубоководных впадин, т.е. примерно до 6000 м.

Таблица 7

Масса и интенсивность водообмена гравитационных подземных вод земной коры

Зона водообмена	Район	Средняя скорость движения подземных вод, см/с	Средняя мощность, м	Площадь распространения, 10^6 км^2	Объем водовмещающих пород, 10^6 км^3	Масса воды в зоне, 10^{21} г	Подземный сток, 10^{15} г/год	Время полного возобновления подземных вод, лет
Активного	Горно-складчатый	10^{-2} – 10^{-3}	200	59	5,13	0,677	6139	$1,1 \cdot 10^2$
	Платформенный	10^{-3}	100	90	4,69	0,705	4371	$1,6 \cdot 10^2$
	Всего	—	—	149	9,82	1,372	10510	—
Сравнительно активного (выше современного уровня океана)	Горно-складчатый	10^{-4}	1550	59	39,75	4,220	614	$6,9 \cdot 10^3$
	Платформенный	10^{-5}	200	90	9,21	1,323	44	$3,03 \cdot 10^3$
	Всего	—	—	149	48,96	5,543	658	—
Замедленного	Горно-складчатый	10^{-6}	2000	84,3	65,68	10,011	6,1	$1,63 \cdot 10^6$
	Платформенный	10^{-7}	2000	128,7	118,17	13,908	0,5	$3,2 \cdot 10^6$
	Всего	—	—	213	183,85	23,919	6,6	—
Крайне замедленного	Всего	10^{-9}	4000	213	367,70	23,919	0,07	$3,0 \cdot 10^8$

Цифры, характеризующие массу гравитационных вод, содержащихся в соответствующих зонах, приведены в табл. 7. Оценка выноса подземных вод из каждой зоны выполнена следующим образом.

Из зоны активного водообмена – по величине подземного стока с площади континентов, полученной путем распространения данных по территории бывшего СССР на всю сушу [Подземный ..., 1966]. Всего подземный сток из зоны активного водообмена земной коры составляет $10,5 \cdot 10^{18}$ г/год, из которых $6,14 \cdot 10^{18}$ г/год приходится на горные районы и $4,4 \cdot 10^{18}$ г/год – на равнинные. На основании этих данных, используя коэффициент динамичности подземных вод, предложенный Ф.А. Макаренко [1948], можно определить массу воды, выносимую из каждой зоны в единицу времени. Для зоны активного водообмена коэффициент динамичности принят равным 1. Для зоны сравнительно активного водообмена он составляет 0,1 в горных и 0,01 в равнинных районах, для зоны замедленного водообмена – соответственно 0,001 и 0,0001 и, наконец, для зоны крайне замедленного водообмена – на два порядка ниже, чем последнее значение. Физический смысл коэффициентов динамичности объясняется соотношением между скоростями движения подземных вод в разных зонах. Результаты оценки подземного стока из каждой зоны приведены в табл. 7.

Определено также время полного возобновления подземных вод в каждой из зон. Оно изменяется от 10^2 лет в зоне активного водообмена до 10^8 лет в зоне крайне замедленного водообмена.

Т а б л и ц а 8

Масса воды, выделившейся из осадочных отложений и продуктов их метаморфизма (по данным В.П. Зверева [Тимофеев и др., 1985])

Тип горных пород	Горные породы		Время существования, 10^6 лет	Химически связанная вода			Свободная и физически связанная вода			Всего выделено 10^{20} г
	Объем, 10^6 км ³	Масса, 10^{24} г		Было захвачено, 10^{20} г	Сейчас находится, 10^{20} г	Было выделено, 10^{20} г	Было захвачено, 10^{20} г	Сейчас находится, 10^{20} г	Было выделено, 10^{20} г	
Осадочные породы континентов										
платформы	220	0,5395	570	294,6	169,9	124,7	<u>814,7*</u> 1313,9	485,1	<u>329,5</u> 828,6	454,2
геосинклинали	540	1,3488	570	736,4	385,6	350,8	<u>1755,9</u> 2838,1	326,7	<u>1429,0</u> 2511,2	<u>1779,8</u> 2862,0
Всего	760	1,8883	570	1031,0	555,5	475,5	<u>2570,6</u> 4151,9	811,8	<u>1758,5</u> 3339,8	<u>2234,0</u> 3815,3
Осадочные породы субконтинентов										
	160	0,4	—	218,4	114,8	103,6	<u>800</u> 1129,3	345,5	<u>454,5</u> 783,8	<u>558,1</u> 887,4
Осадочные породы океанов										
	120	0,19	130	—	94,1	—	960	554,4	405,6	405,7
Метаморфизованные осадочные породы гранитной оболочки континентов										
до начала метаморфизма (осадочные породы)			—	2353,3	1189,5	1163,8	<u>6629,3</u> 12453,4	<u>587,3</u> 1062,7	<u>6042,0</u> 11390,7	<u>7205,7</u> 12554,5
во время метаморфизма	1565,6	4,31	—	1189,6	629,2	560,4	<u>587,3</u> 1062,7	239,5	<u>347,8</u> 823,2	<u>908,2</u> 1383,6
Всего			3200	2353,3	629,2	1724,1	<u>6629,3</u> 12453,4	239,5	<u>6389,8</u> 12213,9	<u>8113,9</u> 13938,0
Всего для осадочных пород				3602,7	1299,5	2303,2	<u>10959,9</u> 18694,6	1951,5	<u>9008,4</u> 16743,1	<u>11311,6</u> 19046,3

*Числитель — без учета уплотнения глинистых пород; знаменатель — с учетом уплотнения.

Процесс перемещения подземных вод вместе с массой горной породы охватывает всю толщу земной коры и имеет огромное геологическое значение. Можно выделить несколько самостоятельных ветвей геологического круговорота подземных вод, которые определяются выделением различных типов связанных вод по мере погружения осадочных пород.

Хорошо известно, что образование осадочных пород связано с переносом и накоплением материала в водной среде. Как показано Г. Хорном [1972], содержание воды в только что образовавшемся осадке составляет не менее 80% его объема. По мере захоронения осадков [Вассоевич, 1960; Мухин, 1965; Холодов, 1982, 1983; и др.] содержащиеся в них связанные воды выделяются в свободное состояние и отжимаются в бассейны осадконакопления и водоносные горизонты. Поэтому масса воды, содержащейся в осадочной и метаморфической толщах, в настоящее время значительно меньше, чем ее количество, находившееся в ней в момент осадкообразования.

Попытаемся оценить количество воды, выделившейся из осадочных пород, сохранившихся к настоящему времени в земной коре (табл. 8). По данным А.Б. Ронова [1980], среднее содержание химически связанных вод в породах мезозоя–кайнозоя составляет 5,46%, а в породах палеозоя: для платформ – 3,17, для геосинклиналей — 2,76%, т. е. можно принять, что содержание химически связанной воды в осадочных породах за 500 млн лет уменьшается на 2,29% на платформах и на 2,7% в пределах геосинклиналей. Исходя из этого получаем, что из сохранившихся к настоящему времени осадочных пород было выделено $475 \cdot 10^{20}$ г химически связанной воды. Подобным же образом рассчитано и количество химически связанной воды, выделившейся из осадочных пород в пределах субконтинентальной коры (см. табл. 8).

При оценке массы химически связанной воды, выделившейся из пород гранитной оболочки, было принято, что лишь часть метаморфизованных пород (метапесчаники, парагнейсы, кристаллические сланцы и карбонаты) прошли стадию осадочной породы и уже затем подверглись метаморфизации. За начальное содержание химически связанной воды в этом случае взято то же значение, что и для осадочных пород. Всего в результате катагенетических и метаморфических преобразований из пород гранитной оболочки примерно за 3,2 млрд лет было выделено $1724 \cdot 10^{20}$ г химически связанной воды.

Масса свободной и физически связанной воды, выделившаяся из осадочной оболочки современных континентов, определялась следующим образом. Начальное содержание свободной и физически связанной воды в осадочных породах взято по величине пористости, формирующейся к концу диагенеза в настоящее время, т. е. фактически с момента образования породы.

Начальная величина пористости для разных типов пород определена по средним кривым изменения ее с глубиной (см. рис. 2) и составляет для песков 33%, для глин – 49, для карбонатов – 23 и для эффузивов – 3%. Исходя из объемов этих основных типов пород на платформах и геосинклиналях подсчитано вероятное начальное содержание воды в сохранившихся на континентах осадочных породах. Разность между этой величиной и фактическим содержанием свободной и физически связанной воды в настоящее время и составляет массу воды, выделившейся из осадочных пород за время их существования. Эта величина равна $1,758 \cdot 10^{23}$ г. Поскольку за время литогенеза происходит значительное уплотнение глинистых пород (минимально объем уменьшился в 2 раза [Холодов, 1982]), то фактически масса выделившейся воды будет еще больше и составит $3,339 \cdot 10^{23}$ г (см. табл. 8). Всего же из сохранившихся к настоящему времени осадочных пород было выделено как минимум $2234 \cdot 10^{20}$ г (до $3815 \cdot 10^{20}$ г) связанной воды.

Таким же образом подсчитано количество свободных и физически связанных вод, выделившихся из осадочных пород современной субконтинентальной коры, которое равно $454 \cdot 10^{20}$ г, а с учетом уплотнения глин – $784 \cdot 10^{20}$ г.

Масса воды, выделявшаяся из осадочного слоя океанов, определена как разность между общим содержанием свободной и физически связанной воды в поверхностном слое осадка, отнесенном ко всему его объему, и фактическим содержанием воды в настоящее время. Эта величина составляет $405 \cdot 10^{20}$ г. Если исходить из модели тектоники плит и принять, что осадочная оболочка океана обновляется в течение $(120 - 130) \cdot 10^6$ лет и океаны существуют $2 \cdot 10^9$ лет, то количество воды, выделившееся только из осадочного слоя океанов, допуская их площадь постоянной во времени, составит примерно $1,6 \cdot 10^{24}$ г, т. е. больше массы воды современного океана.

Оценка количества выделившейся свободной и физически связанной воды из метаморфизированных осадочных пород гранитной оболочки выполнена исходя из положения, что последние в ходе геологического развития прошли этап осадочной породы. Начальное содержание воды в осадочной породе принято равным средней пористости осадка после завершения диагенеза. Конечное содержание воды равно количеству свободной и физически связанной воды в породах гранитного слоя в настоящее время. Разность между этими двумя значениями и составляет минимальное количество воды, которое могло выделяться из пород гранитной оболочки за время ее существования. Оно равно $6,39 \cdot 10^{23}$ г. Естественно, что выделение воды из собственно осадочных пород происходило на этапе, предшествующем метаморфизму.

Эта величина должна быть увеличена в результате учета уплотнения пород. Принимаем, что уменьшается объем лишь первичных глинистых пород, которые в метаморфических толщах (кристаллические сланцы и гнейсы), по нашим расчетам, составляют 39,1%, как и в современных геосинклиналях. В этом случае масса перешедшей в свободное состояние воды равна $12,21 \cdot 10^{23}$ г.

Оценим также, какую долю в этой массе составляет вода, выделившаяся на собственно метаморфическом цикле. За начальное содержание свободной и физически связанной воды принято ее количество в осадочных породах при их погружении на глубину 5000 м: в глинах – 4%, в песках – 5, в карбонатах 2, в эффузивах – 2%. Суммарное начальное содержание воды, исходя из сохранившегося объема пород, составляет $587 \cdot 10^{20}$ г. С учетом увеличения начального объема за счет уплотнения глинистых отложений содержание воды в неметаморфизированных породах увеличится до $1063 \cdot 10^{20}$ г. В настоящее время в метаморфизированных породах содержится $239 \cdot 10^{20}$ г свободной и физически связанной воды. Следовательно, на этапе метаморфизма могло выделяться от 348 до $823 \cdot 10^{20}$ г воды.

При оценке химически связанной воды, выделившейся только при метаморфизме, за начальное ее количество принято содержание воды в конце собственно осадочного цикла (для геосинклиналей – 2,76 вес. %), за конечное – современное содержание в метаморфизованных породах. Таким образом, из метаморфических пород гранитной оболочки в свободное состояние могло перейти $560 \cdot 10^{20}$ г химически связанной воды.

Всего в ходе образования современных метаморфических пород гранитного слоя, имеющих осадочное происхождение, могло быть выделено $0,811 \cdot 10^{24}$ г воды, или с учетом уплотнения глинистых пород – $1,394 \cdot 10^{24}$ г.

Можно также определить массу воды, выделившейся из метаморфических пород непосредственно в ходе собственно осадочного процесса. Она равна разности между полным выделением воды и освобождением непосредственно на этапе метаморфизма и составляет $(6 - 11,4) \cdot 10^{23}$ г физически связанных и $1,16 \cdot 10^{23}$ г химически связанных вод.

Необходимо учитывать, что определение массы воды, выделившейся до начала и в ходе метаморфизма, носит весьма условный характер, так как часть физически связанной воды, выделившейся из осадочной породы, переходит в химически связанную воду на ранних этапах метаморфизма зеленосланцевой фации [Файф и др., 1962].

Можно подсчитать и суммарное количество воды, выделившейся из осадочных пород к настоящему времени в пределах континентов и областей распространения субконтинентальной коры, включая метаморфизованные породы гранитной оболочки. Оно составляет $1,13 \cdot 10^{24}$ г, или с учетом уплотнения глинистых пород – $1,9 \cdot 10^{24}$ г.

Массы природных вод, участвующих в осадочном процессе

В основу оценки количества воды, контролирующего осадочный процесс на различных этапах седименто- и литогенеза, положено изучение динамики воды в пределах отдельных блоков земной коры, которые характеризуются развитием определенного этапа за время, соизмеримое с периодом реализации.

Современный поверхностный гипергенез происходит в самом верхнем слое земной коры мощностью около 0,5 м. В совокупности с биохимическими процессами он приводит к образованию почв. В почвообразовании принимает участие вся масса природных вод, равная полному стоку с континентов за время формирования почвенного профиля мощностью 0,5 м – в среднем $5,5 \cdot 10^3$ лет. За этот период вещество, участвующее в процессах поверхностного гипергенеза, проконтактирует с $222,7 \cdot 10^{21}$ г воды.

Глубинный гипергенез контролируется только гравитационными подземными водами. Обычно под гипергенезом понимают процессы преобразования вещества, происходящие с участием атмосферного кислорода, захватываемого подземными водами. В отдельных артезианских бассейнах кислород обнаружен на глубинах, превышающих 1 км. Для упрощения расчетов в гипергенез включена толща земной коры (875 м – среднее значение превышения континентов над уровнем Мирового океана), отнесенная к зоне активного и сравнительно активного водообмена, т. е. за массу воды, участвующей в гипергенезе, принята величина подземного стока с континентов. Время существования зоны гипергенеза подобной мощности равно времени, необходимому для денудации толщи земной коры на такую же глубину. Оно составляет $13,4 \cdot 10^6$ лет. За это время в гипергенных процессах участвует $135,6 \cdot 10^{24}$ г воды.

Данные о массах воды, участвующих в гипергенезе и в других процессах седименто- и литогенеза, приведены в табл. 9, где также показана интенсивность водообмена на единицу площади и объема.

Перенос мобилизованного вещества происходит с той или иной интенсивностью практически в пределах всей суши. Время его реализации довольно неопределенно. Минимально оно равно времени добегания воды в речных руслах от истоков до устья. Количество взвешенных веществ, мобилизуемых в пределах континентов, составляет, по А.П. Лисицыну [1974], $18,5 \cdot 10^{15}$ г/год. С этой массой вещества во время переноса взаимодействуют воды, формирующие сток с поверхности суши ($44,7 \cdot 10^{18}$ г/год).

Осаждение поступающей в океан взвеси осуществляется не одновременно, а растягивается на длительный период. Всего в современном океане, по данным А.П. Лисицына [1974], содержится $1,37 \cdot 10^{18}$ г взвеси, которая, исходя из современных масс поступления, находится в нем в среднем около 100 лет. И вполне естественно, что за количество воды, контролирующей перенос в океане, принята масса океанической воды, равная $1,338 \cdot 10^{24}$ г.

Собственно седиментогенез – это процесс перехода мобилизованного материала из взвешенного состояния в осадок. Ежегодно в пределах океанов и внутренних морей осаждается около $29,4 \cdot 10^{15}$ г вещества (с учетом эолового поступления и абразии берегов). Во внутренних морях скорость осадконакопления составляет $1,4 \cdot 10^{-2}$ см/год, а в океанах – $4,0 \cdot 10^{-4}$ см/год [Лисицын, 1974]. Минеральное вещество захватывает при осаждении значительное количество физически связанной воды, которая, исходя из значений начальной пористости пелитового вещества 72% [Хорн, 1972] и песчано-алевритового – 40% [Лисицын, 1978], составляет для внутренних морей $6,52 \cdot 10^{15}$ г и для океанов $0,86 \cdot 10^{15}$ г, т. е. ежегодно из массы поверхностной гидросферы выводится $7,38 \cdot 10^{15}$ г воды, которая, захороняясь вместе с осадком, входит в массу осадочных пород, выделяясь из них на различных этапах литогенеза. Более правильно было бы распространить процесс аккумуляции физически связанной воды на гипергенез, перенос и седиментацию, однако в нашем распоряжении нет пока необходимых параметров.

По мнению Н.М. Страхова [1963], собственно диагенетические процессы проте-

Таблица 9

Приближенная оценка динамики природных вод в процессах гипергенеза, седименто- и литогенеза и метаморфизма

Стадия	Время реализации, лет	Площадь, 10^6 км^2	Средняя мощность, м	Объем породы, г	Масса породы, г	Вода, контактирующая с породой, г		
						гравитационная	физически связанная	химически связанная
Гипергенез								
поверхностный	$5,5 \cdot 10^3$	135	0,5	$67,5 \cdot 10^3$	$121,5 \cdot 10^{18}$	$258,5 \cdot 10^{21}$	-	$-0,286 \cdot 10^{18}$
глубинный	$134 \cdot 10^6$	135	875	$118,1 \cdot 10^6$	$295,2 \cdot 10^{21}$	$135,6 \cdot 10^{24}$	-	$-0,894 \cdot 10^{21}$
Перенос								
поверхностными водами	1	135	-	7,3	$18,5 \cdot 10^{15}$	$44,7 \cdot 10^{18}$	-	-
в океане	100	361	-	$2,74 \cdot 10^3$	$1,37 \cdot 10^{18}$	$1338,5 \cdot 10^{21}$	-	-
Седиментация								
морская	1	64	$1,9 \cdot 10^{-4}$	11,66	$20,42 \cdot 10^{15}$	-	$6,52 \cdot 10^{15}$	-
океаническая	1	297	$4,0 \cdot 10^{-6}$	1,2	$1,98 \cdot 10^{15}$	-	$-0,86 \cdot 10^{15}$	-
Диагенез								
морской	$0,52 \cdot 10^6$	64	100	$6,4 \cdot 10^6$	$12,8 \cdot 10^{21}$	-	$1,12 \cdot 10^{21}$	$-0,117 \cdot 10^{18}$
океанический	$100 \cdot 10^6$	297	400	$120,7 \cdot 10^6$	$190 \cdot 10^{21}$	-	$43,2 \cdot 10^{21}$	$-37,68 \cdot 10^{18}$
Ранний катагенез								
платформенный	$98 \cdot 10^6$	22,8	1812	$41,40 \cdot 10^6$	$102,5 \cdot 10^{21}$	$10,97 \cdot 10^{21}$	$7,79 \cdot 10^{21}$	-
геосинклинальный	$23 \cdot 10^6$	12,5	1630	$20,40 \cdot 10^6$	$50,1 \cdot 10^{21}$	$29,97 \cdot 10^{21}$	$3,31 \cdot 10^{21}$	-
Поздний катагенез								
платформенный	$178 \cdot 10^6$	26,9	2791	$75,30 \cdot 10^6$	$185 \cdot 10^{21}$	$0,16 \cdot 10^{21}$	$6,51 \cdot 10^{21}$	$366 \cdot 10^{21}$
геосинклинальный	$73 \cdot 10^6$	15,7	3229	$50,76 \cdot 10^6$	$128,1 \cdot 10^{21}$	$0,44 \cdot 10^{21}$	$4,85 \cdot 10^{21}$	$2,54 \cdot 10^{21}$
Метаморфизм	$1,9 \cdot 10^9$	214	-	$1565,6 \cdot 10^6$	$4310 \cdot 10^{21}$	-	$39,14 \cdot 10^{21}$	$77,14 \cdot 10^{21}$

Стадия	Интенсивность водообмена, г/(год · км ²)			Интенсивность водообмена, г/(год · км ³)		
	гравитационного	физически связанного	химически связанного	гравитационного	физически связанного	химически связанного
Гипергенез						
поверхностный	$0,5 \cdot 10^{12}$	-	$0,37 \cdot 10^6$	$0,6 \cdot 10^{15}$	-	$-0,77 \cdot 10^9$
глубинный	$0,074 \cdot 10^{12}$	-	$-0,49 \cdot 10^6$	$0,085 \cdot 10^{12}$	-	$-0,56 \cdot 10^6$
Перенос						
поверхностными водами	$0,33 \cdot 10^{12}$	-	-	$1,21 \cdot 10^{18}$	-	-
в океане	$0,037 \cdot 10^{15}$	-	-	$4,88 \cdot 10^{18}$	-	-
Седimentация						
морская	-	$-0,102 \cdot 10^9$	-	-	$-0,56 \cdot 10^{15}$	-
океаническая	-	$-2,89 \cdot 10^6$	-	-	$-0,72 \cdot 10^{15}$	-
Диагенез						
морской	-	$0,03 \cdot 10^9$	$0,004 \cdot 10^6$	-	$0,3 \cdot 10^9$	$-0,042 \cdot 10^6$
океанический	-	$1,44 \cdot 10^6$	$0,004 \cdot 10^6$	-	$0,004 \cdot 10^9$	$-0,042 \cdot 10^6$
Ранний катагенез						
платформенный	$4,8 \cdot 10^6$	$3,46 \cdot 10^6$	-	$3,8 \cdot 10^6$	$1,91 \cdot 10^6$	-
геосинклинальный	$104 \cdot 10^6$	$11,52 \cdot 10^6$	-	$63,7 \cdot 10^6$	$7,06 \cdot 10^6$	-
Поздний катагенез						
платформенный	$0,04 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$	$0,91 \cdot 10^6$	$0,053 \cdot 10^6$	$0,486 \cdot 10^6$	$0,328 \cdot 10^6$
геосинклинальный	$0,38 \cdot 10^6$	$4,23 \cdot 10^6$	$2,21 \cdot 10^6$	$0,118 \cdot 10^6$	$1,308 \cdot 10^6$	$0,685 \cdot 10^6$
Метаморфизм	-	$0,096 \cdot 10^6$	$0,19 \cdot 10^6$	-	$0,0013 \cdot 10^6$	$0,26 \cdot 10^9$

кают в слое осадка мощностью до 100 м. В соответствии с этим время реализации процессов диагенеза в краевых морях можно оценить периодом погружения осадка на глубину 100 м или временем накопления слоя осадка соответствующей мощности, которое в пределах распространения субконтинентальной коры составляет $0,5 \cdot 10^6$ лет. Для океанических бассейнов морское бурение [Initial..., 1969–1983] показало, что всю толщу I океанического осадочного слоя следует относить к зоне диагенеза, мощность которой, таким образом, составляет 400 м, а время образования – $25 \cdot 10^6$ лет. В соответствии с кривой уплотнения осадка (см. рис. 3) определено количество физически связанной воды, выделившейся из него в ходе диагенеза, которое в пределах современных морей и океанов за год составляет около $2,35 \cdot 10^{15}$ г.

Процессы гипергенеза, мобилизации, переноса, собственно седиментогенеза и диагенеза направлены в сторону образования высоко гидратированных соединений, в основном глинистых минералов.

Большое внимание этому процессу уделил У. Файф [Файф и др., 1981], однако количественная оценка его до настоящего времени не проводилась. Наиболее интенсивно процессы гидратации протекают на этапе гипергенеза и в какой-то степени в диагенезе.

Было показано [Зверев, 1982], что процессы химического выветривания силикатов с образованием глинистых минералов протекают с выносом подземными водами катионов металлов, по количеству которых можно дать приближенную оценку массы выветриваемых пород и продуктов их образования. Из стехиометрии реакций гидролиза алюмосиликатов допущено, что в среднем на каждый моль "свежего" минерала расходуется один моль H_2O . Используя данные об интенсивности выветривания в характерных горно-складчатом и платформенном районах, можно оценить количество воды, связываемой в ходе глубинного гипергенеза. В пределах современных континентов оно составляет $0,067 \cdot 10^{15}$ г/год.

Масса воды, необходимая для гидратации минералов в поверхностных условиях (в основном в ходе процессов почвообразования), равна $0,052 \cdot 10^{15}$ г/год. Она оценена путем использования данных о выносе химических элементов поверхностными водами с территории суши. В этом и в других случаях учитывались химические элементы, поступившие в жидкую фазу только в результате ее взаимодействия с горными породами.

Количественная оценка скорости диагенетических процессов, выполненная на примере Рионской низменности [Зверев, 1983], позволила с известной долей условности, распространив их на площадь современных бассейнов осадконакопления, оценить количество воды, связываемой химически в результате процессов между иловыми водами и осадком, примерно в $(0,27 - 1,26) \cdot 10^{12}$ г/год, т. е. это существенно меньше, чем в ходе выветривания.

Наиболее сложна модель количественной оценки воды на этапе катагенеза. На этом этапе в круговороте участвуют гравитационные воды, а также вовлекаются физически и химически связанные воды. В настоящее время процессы катагенеза реализуются не повсеместно. Они приурочены к современным и древним областям накопления осадков.

Для количественной оценки интенсивности выделения воды в ходе катагенеза примем следующее. Нижняя граница раннего катагенеза обычно [Страхов, 1963; Коссовская, Шутов, 1971; Логвиненко, 1968] проводится на глубине 2000 м. Для облегчения расчетов эта граница в платформенных областях проведена по нижней границе позднего мела, а в геосинклинальных – по нижней границе неогена. В соответствии с этим время реализации раннего катагенеза в платформенных условиях условно составит $98 \cdot 10^6$ лет, а в геосинклинальных – $23 \cdot 10^6$ лет. Граница между катагенезом и метагенезом, по данным тех же авторов, находится на глубине 5000 м. В наших расчетах она условно проведена для платформенных районов по нижней границе ранней перми, следовательно, время реализации катагенеза составит $148 \cdot 10^6$ лет, а для геосинклиналей – по границе между ранним и поздним мелом,

т. е. $73 \cdot 10^6$ лет. Площадь распространения, объем и мощность осадочных пород в соответствии с этим взяты по данным А.Б. Ронова с соавторами [1976].

Исходя из этого были оценены массы подземных вод, связанных с катагенезом в пределах регионов с наиболее характерным проявлением этого процесса. Количество гравитационных подземных вод, выносимых с их территории, определено по модулю гравитационных вод из зоны замедленного водообмена. Все расчеты выноса и выделения воды приведены также к единице площади и объема, что позволяет сравнивать темпы выделения воды независимо от площади анализируемой территории (см. табл. 9).

Масса подземных гравитационных вод, фильтрующихся от областей питания к участкам разгрузки, определена как сумма произведений площади развития современного раннего катагенеза на модуль подземного стока из зоны замедленного водообмена и площади развития подземного катагенеза на модуль подземного стока из зоны крайне замедленного водообмена.

Количество физически связанной воды, выделившейся при уплотнении осадочных пород, было определено следующим образом. По кривым уплотнения оценено изменение пористости при захоронении вещества на средние глубины реализации раннего и позднего катагенеза в платформенных и геосинклинальных условиях для основных типов горных пород (глин, песчаников, карбонатов и вулканитов). На основании этих показателей и исходя из значений объема пород каждого типа в отдельной зоне оценено количество выделившейся воды и удельные значения для единицы площади и объема (для глин принято двукратное уплотнение породы).

Масса химически связанной воды, выделившейся при погружении осадочных пород в пределах зоны катагенеза в регионах с наиболее характерным проявлением этого процесса, оценена следующим образом. Изменение содержания химически связанной воды в осадочных породах с их возрастом взято по данным А.Б. Ронова [1980]. С известной долей условности принято, что мезозойско-кайнозойские отложения Русской платформы прошли процессы раннего катагенеза, а палеозойские – позднего. Разница между содержанием химически связанной воды в палеозойских и мезозойско-кайнозойских отложениях Русской платформы составляет 1,98 вес.%. Эта величина и принята за основу при расчетах.

Для катагенеза четко устанавливается разница в темпах выделения воды между геосинклиналями и платформами, что связано со временем погружения осадка на глубины, характерные для выделения основных зон катагенеза.

В раннем катагенезе в массе мигрирующих вод преобладает фильтрация гравитационных вод, которая для платформ составляет $4,8 \cdot 10^6$, а для геосинклиналей – $104 \cdot 10^6$ г/(год · км²). В позднем катагенезе роль фильтрации гравитационных вод значительно снижается и ведущее место занимает выделение физически связанной воды, которое по абсолютным значениям несколько меньше, чем в раннем катагенезе, но относительно преобладает над остальными составляющими водного баланса. Для платформ оно равно $1,36 \cdot 10^6$, а для геосинклиналей – $4,21 \cdot 10^6$ г/(год · км²).

В позднем катагенезе в результате дегидратации породообразующих минералов, и прежде всего преобразования глинистых, в свободное состояние начинают переходить химически связанные воды. Для платформ и геосинклиналей количество выделившейся химически связанной воды оценено соответственно в $0,9 \cdot 10^6$ и $2,2 \cdot 10^6$ г/год · км².

В ходе метаморфизма также происходит выделение физически связанной воды в результате продолжающегося уплотнения осадочных пород. На этом этапе пористость от конечных значений на этапе позднего катагенеза (~2%) уменьшается до 1%. Количество химически связанной воды, выделившейся при метаморфизме (1,79%), оценено по изменению ее массы в архейских и протерозойских отложениях Русской платформы [Ронов, 1980]. Искользованные цифры хорошо совпадают с содержанием воды в метаморфических породах, приведенном в известной сводке У.Файфа, Р. Тернера, Дж. Ферхугена [1962]: 3,15 – для зеленых сланцев, 1,03 – для амфиболов,

Таблица 10

Составляющие ориентировочного баланса природных вод, участвующих в осадочном процессе (по данным В.П. Зверева [Тимофеев и др., 1985, 1986])

Стадия	Площадь, 10^6 км^2	Объем пород, км^3	Масса пород, г	Вода, участвующая в осадочном процессе, г/год		
				гравитационная	физически* связанная	химически* связанная
Гипергенез						
поверхностный	135	$67,5 \cdot 10^3$	$121,5 \cdot 10^{18}$	$47,0 \cdot 10^{18}$	-	$-0,052 \cdot 10^{15}$
глубинный	135	$118,1 \cdot 10^6$	$295 \cdot 10^{21}$	$10,1 \cdot 10^{18}$	-	$-0,067 \cdot 10^{15}$
Перенос						
поверхностными водами	135	-	$18,5 \cdot 10^{15}$	$44,7 \cdot 10^{18}$	-	-
в океане	361	-	$1,37 \cdot 10^{18}$	$1338,5 \cdot 10^{21}$	-	-
Седиментация						
морская	64	11,66	$20,42 \cdot 10^{15}$	-	$-6,52 \cdot 10^{15}$	-
океаническая	297	1,2	$1,98 \cdot 10^{15}$	-	$-0,86 \cdot 10^{15}$	-
Диagenез						
морской	64	$6,4 \cdot 10^6$	$12,8 \cdot 10^{21}$	-	$+1,92 \cdot 10^{15}$	$-2,688 \cdot 10^{12}$
океанический	297	120	$190 \cdot 10^{21}$	-	$+0,43 \cdot 10^{15}$	$-5,069 \cdot 10^{12}$
Ранний катагенез						
платформенный	100	$265,7 \cdot 10^6$	$713,7 \cdot 10^{21}$	$0,48 \cdot 10^{15}$	$+0,488 \cdot 10^{15}$	-
геосинклинальный	89,5	$199,7 \cdot 10^6$	$498 \cdot 10^{21}$	$9,31 \cdot 10^{15}$	$+1,408 \cdot 10^{15}$	-
Поздний катагенез	43,5	444,6	$1135,8 \cdot 10^{21}$	$16,53 \cdot 10^{12}$	$+0,581 \cdot 10^{15}$	$+0,304 \cdot 10^{15}$
Метаморфизм	214	$1565 \cdot 10^6$	$4310 \cdot 10^{21}$	-	$+20,6 \cdot 10^{12}$	$+40,7 \cdot 10^{12}$

*Знак "-" обозначает связывание или поглощение воды, "+" - выделение.

0,35% - для гранулитов. Наиболее неопределен вопрос об объеме метаморфизируемых пород и времени метаморфизма. Образование массы коры продолжалось в течение архея, раннего и среднего протерозоя. Поэтому общее время его протекания принято равным около 1,9 млрд лет. В результате интенсивность выделения физически связанной воды определена в $0,096 \cdot 10^6$, а химически связанной - $0,19 \cdot 10^6$ г/год $\cdot \text{км}^2$.

Следует отметить, что время существования зон реализации процессов регионального метаморфизма ограничено периодом не более 10^8 лет [Файф и др., 1962]. Следовательно, выделение воды происходит не повсеместно, а в отдельных регионах (геосинклинальных бассейнах) со скоростями на порядок выше.

На основании этого можно очень приблизительно оценить баланс захватываемых и освобождающихся физически и химически связанных вод в ходе осадочного процесса, включая гипергенез, седиментогенез, литогенез и метаморфизм (табл. 10).

В процессе гипергенной гидратации в структуру минерального вещества горных пород входит $126 \cdot 10^{12}$ г/год химически связанной воды. В осадках современных седиментационных бассейнов аккумулируется $7,38 \cdot 10^{15}$ г/год физически связанной воды. За этот же отрезок времени в ходе диagenеза, катагенеза и метаморфизма выделяется $345 \cdot 10^{12}$ г/год химически связанной и $4,4 \cdot 10^{15}$ г/год физически связанной воды.

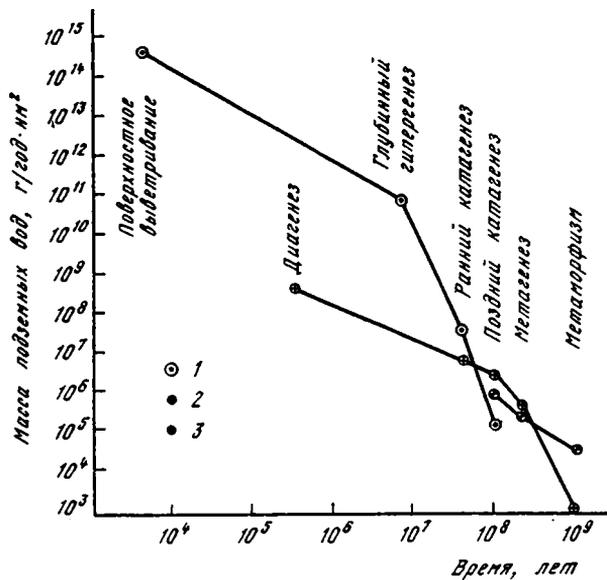


Рис. 4. Интенсивность водообмена на различных этапах осадочного процесса

1 — дренирование гравитационных подземных вод; 2 — выделение физически связанных вод; 3 — выделение химически связанных вод

Кроме этого, в расходную часть баланса входят также связанные воды осадочного слоя океана, выделяющиеся в ходе преобразования осадочной коры на границе с континентами ($0,4 \cdot 10^{15}$ г/год), и связанные воды, остающиеся в породах и поступающие с геологическим круговоротом вещества в зону гипергенеза, где выветриванию подвергаются как молодые, содержащие значительные количества связанных вод, так и более древние осадки. Последние воды, оцененные по среднему содержанию физически связанных вод в верхнем слое осадочной оболочки мощностью 2,5 км, равны $2,7 \cdot 10^{18}$ г/год. Таким образом, суммарное выделение физически связанных вод с учетом двух последних составляющих достигает $7,8 \cdot 10^{15}$ г/год.

Можно считать, что в настоящее время темпы поглощения и выделения связанных вод практически равны, а если отбросить интенсивную антропогенную деятельность, которая приводит к усиленному поступлению терригенного материала в бассейны осадконакопления, где в осадках сейчас аккумулируется $2 \cdot 10^{15}$ г/год связанных вод, то в четвертичное время в естественных условиях количественно преобладала дегидратация породы: масса выделяемой воды будет превышать массу поглощаемой и, следовательно, реконструированный баланс направлен на увеличение объема поверхностной гидросферы [Тимофеев и др. 1985].

Приведенные расчеты позволили также сравнить, как менялось количество воды, участвующей в различных этапах осадочного процесса (рис. 4). Отмечается строгая закономерность в уменьшении интенсивности дренирования гравитационных подземных вод и выделения физически и химически связанных вод в подвижное состояние в зависимости от времени реализации рассмотренных этапов осадочного процесса: гипергенеза, диагенеза, раннего и позднего катагенеза, метагенеза, метаморфизма. На рис. 4 выявляется интересная зависимость: для позднего катагенеза масса переходящих в свободное состояние физически связанных вод выше, чем масса дренируемых из той же толщи гравитационных вод. Это объясняется тем, что освобождающиеся связанные воды длительное время остаются в толще горной породы, приводя к разуплотнению глинистого вещества [Брилинг, 1984], созданию зон ано-

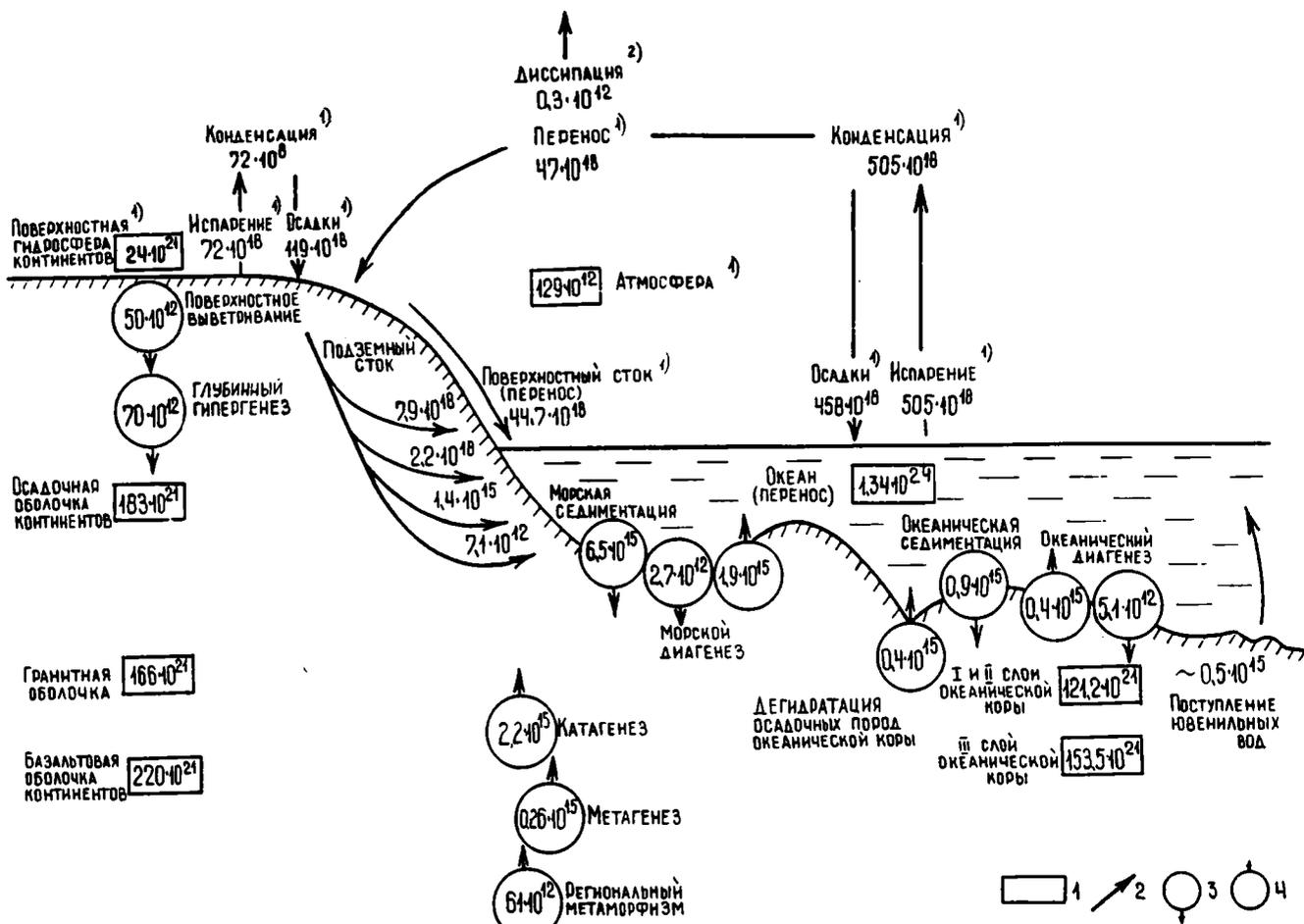


Рис. 5. Современный ориентировочный баланс природных вод литосферы (по [Тимофеев и др., 1985])

1 — масса природных вод, содержащихся в отдельных звеньях гидросферы и оболочках земной коры, г/год; 2 — перенос свободных природных вод, г/год; 3 — переход природных вод из свободного в связанное состояние, г/год; 4 — переход природных вод из связанного в свободное состояние, г/год

Данные приведены по: 1) ["Мировой...", 1974; 2) [Кулр, 1951]

Т а б л и ц а 11

Соотношение между массами воды и породы на различных стадиях осадочного процесса

Стадия	Масса породы, г	Масса воды, г			Соотношение между массами воды и породы, г воды/г породы		
		гравитационная	физически связанная	химически связанная	гравитационная	физически*	химически*
Гипергенез поверхностный глубинный	121,5·10 ¹⁸	258,5·10 ²¹	-	-0,286·10 ¹⁸	2,13·10 ³	-	-2,3·10 ⁻³
	295,2·10 ²¹	135,6·10 ²⁴	-	0,894·10 ²¹	0,459·10 ³	-	-3,03·10 ⁻³
Перенос поверхностными водами в океане	18,5·10 ¹⁵	44,7·10 ¹⁸	-	-	2,42·10 ³	-	-
	1,37·10 ¹⁸	338,5·10 ²¹	-	-	0,98·10 ⁶	-	-
Седиментация морская океаническая	20,42·10 ¹⁵	-	6,52·10 ¹⁵	-	-	+0,32	-
	1,98·10 ¹⁵	-	0,86·10 ¹⁵	-	-	-0,43	-
Диagenез морской океанический	12,8·10 ²¹	-	1,18·10 ²¹	0,117·10 ¹⁸	-	+0,092	+9,1·10 ⁻⁶
	190·10 ²¹	-	43,2·10 ²¹	37,68·10 ¹⁸	-	+0,23	+0,19·10 ⁻³
Ранний катагенез платформенный геосинклинальный	102,5·10 ²¹	10,97·10 ²¹	7,79·10 ²¹	-	0,107	+0,076	-
	50,1·10 ²¹	29,97·10 ²¹	3,31·10 ²¹	-	0,59	+0,066	-
Поздний катагенез платформенный геосинклинальный	185·10 ²¹	0,16·10 ²¹	6,51·10 ²¹	3,66·10 ²¹	0,86·10 ⁻³	+0,035	+0,019
	128,1·10 ²¹	0,44·10 ²¹	4,85·10 ²¹	2,54·10 ²¹	0,003	+0,037	+0,02
Метаморфизм	4310·10 ²¹	-	39,14·10 ²¹	77,14·10 ²¹	-	+0,009	+0,018

*Знак "-" обозначает связывание или поглощение воды, "+" - выделение.

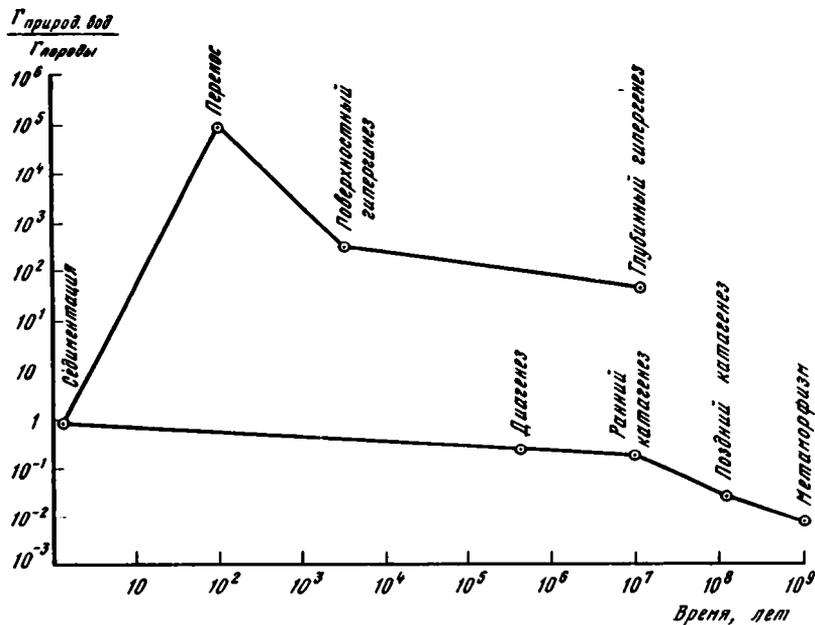


Рис. 6. Соотношение между массами природных вод и пород на различных стадиях осадочного процесса

мально высоких пластовых давлений и возникновению песчаного диапризма [Холодов, 1982].

К сожалению, количество гравитационных подземных вод, дренируемых из метаморфизированной толщи, незначительно и определить его не представляется возможным. Главным источником свободных вод в метаморфических зонах являются химически связанные воды. С их переходом в свободное состояние связано разуплотнение вещества, отмеченное при бурении Кольской сверхглубокой скважины [Кольская сверхглубокая, 1984] на глубине 5–9 км.

В общем виде современный баланс природных вод атмосферы, гидросферы и литосферы иллюстрируется рис. 5. На нем приведены цифры, характеризующие массы природных вод, содержащихся в отдельных звеньях гидросферы и оболочках земной коры, интенсивность круговорота современных атмосферных, поверхностных и гравитационных подземных вод, а также интенсивность поглощения и выделения физически и химически связанных подземных вод.

Кроме оценки масс природных вод, участвующих в осадочном процессе в целом и на отдельных его этапах, большое значение имеет и определение соотношения между массой породы и прореагировавшим с ним количеством воды за время нахождения породы в природных условиях, характеризующих соответствующую зону. Этот показатель выражается отношением между массами воды и породы и изменяется в очень широких пределах – от 10^6 в процессе океанического переноса до 10^{-2} при региональном метаморфизме (табл. 11).

На рис. 6 очень четко вырисовывается закономерная картина изменения отношения масс природных вод и горных пород от времени нахождения воды в породе. По мере перехода от глубинных к поверхностным частям разреза это отношение постепенно возрастает, достигая максимума на этапе переноса в океане. Затем оно резко уменьшается уже в процессе собственно седиментации. В дальнейшем происходит плавное уменьшение величины отношения для всех последующих стадий седименто–литогенеза вплоть до метаморфизма. Поскольку породы, прошедшие метаморфизм, могут попадать в гипергенные условия, то в итоге мы получим замкнутый цикл изменения отношения масс природных вод и горных пород в ходе осадочного процесса.

**МАССОПЕРЕНОС ПРИРОДНЫХ ВОД И СОДЕРЖАЩИХСЯ В НИХ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В предыдущей главе показано, что природные воды Земли находятся в постоянном круговороте. Одновременно с ними перемещаются находящиеся в растворенном состоянии химические соединения. Совместный механизм перераспределения природных вод и содержащихся в них химических элементов определяется законами неравновесной термодинамики и весьма сложен. Поэтому в первую очередь мы рассмотрим механизм перемещения различных типов природных вод.

Подвижность поверхностных вод

Движение поверхностных вод начинается через некоторое очень небольшое время с момента выпадения атмосферных осадков, первые порции которых заполняют емкости перехвата (деревья и другая растительность). Затем происходит смачивание поверхностных почвенных частиц и инфильтрация в верхние почвенные горизонты. Та доля осадков, которая превышает величину инфильтрации, образует пленку воды на поверхности (пленку задержания) и заполняет депрессии, формируя лужи. На различных склонах поверхностная пленка воды колеблется от 3 до 35–40 мм. С этого момента и начинается поверхностный склоновый сток, направленный в соответствии с уклоном поверхности к эрозионным врезам, заполняемым лишь в период сильных дождей или снеготаяния. И наконец, уже из них вода попадает в постоянные водотоки, образуя русловой поток.

Движение поверхностных вод происходит под влиянием сил гравитации, определяемой градиентом перепада абсолютных отметок и гидравлическим уклоном русла. В среднем скорость движения русловых вод составляет 1–3 м/с для равнинных рек и 10–20 м/с – для горных. В наиболее общем виде движение воды определяется известным уравнением Навье–Стокса, в основе которого лежат законы сохранения вещества (для жидкости – неразрывности), импульса и энергии.

Движение воды во всех естественных наземных потоках является турбулентным, так как они обычно характеризуются числами Рейнольдса, значительно превосходящими критические значения [Гришанин, 1979]. Хаотический характер перемешивания жидких частиц представляет собой наиболее легко обнаруживаемую особенность турбулентных потоков. Беспорядочность движения частиц приводит к перемешиванию жидкости и создает явления пульсации скорости и давления в фиксированных точках пространства.

Обычно русла рек содержат на протяжении значительной части года определенный объем базисного стока, который формируется подземным стоком. Движение русловых вод в межень близко к установившемуся. При прохождении волны паводка оно делается неустановившимся.

В объемах воды, лишенных постоянного направленного движения (озера и т.п.), перераспределение масс воды происходит в результате перемешивания, которое является следствием неупорядоченного турбулентного движения, вызванного термической (конвективное перемещение) или динамической (вынужденная конвекция) причинами [Одрова, 1979].

Свободное конвективное перемешивание возникает при охлаждении и нагревании, изменяющих плотность поверхностных слоев воды в водоемах. Наибольшее значение оно имеет в период весеннего нагревания и осеннего охлаждения. Весной за счет прогревания верхнего слоя до 4°С это наиболее плотные воды, они опускаются на глубину до слоя с соответствующей плотностью, а на поверхность выталкиваются глубинные более холодные и менее плотные воды.

В период осеннего остывания конвективное перемешивание возникает за счет охлаждения воды. Охлаждаясь до 4°C, воды на поверхности становятся более плотными и опускаются вниз, вытесняя на поверхность глубинные более теплые, но менее плотные воды. На реках этот процесс практически незаметен из-за интенсивного динамического перемещения, на озерах же имеет очень большое значение.

Нижняя граница распространения свободного конвективного перемешивания на мелководных озерах может достигать дна, а на глубоких (Байкал) – 200–300 м.

Динамическое перемешивание возникает при наличии вертикальных и горизонтальных градиентов скорости, создающихся за счет трения на поверхностях раздела внутри водной толщи и на ее границах с дном и атмосферой. Градиент скорости внутри толщи воды создается течениями и волнами. В реках динамическое перемешивание в руслах вследствие движения воды в направлении уклона реки является постоянным процессом.

В озерах при отсутствии постоянных течений динамическое перемешивание имеет периодический характер, возникая при сильных ветрах или на отдельных участках, в местах впадения или вытекания реки.

Под действием ветра перемешивание захватывает все большую глубину. На поверхности раздела между верхним движущимся слоем и подстилающим его неподвижным возникают вихри с горизонтальными осями, способствующие распространению ветрового перемешивания на глубину, которая зависит от размеров и глубины озера. Мелководные озера перемешиваются до дна. На глубоководных озерах захватывается не только поверхностный слой до глубины 30 м, но за счет возникновения глубинного противотечения и более глубокие толщи – до 200–300 м.

Гравитационные течения в водоемах возникают под влиянием силы горизонтального градиента гидростатического давления, создаваемого в результате наклона водной поверхности. Сила горизонтального градиента давления для единицы массы может быть записана как $-\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = g \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол наклона водной поверхности; $-\frac{P}{x}$ – горизонтальный градиент давления (знак "минус" показывает, что градиент направлен в сторону падения давления). Из уравнения следует, что чем больше сила горизонтального градиента давления, тем больше гравитационное ускорение воды.

Механизм и скорость движения подземных вод

В зависимости от преобладания тех или иных движущих сил выделяют следующие разновидности движения воды в верхних горизонтах земной коры: миграцию, просачивание и фильтрацию [Лялько, 1974].

Миграция – это передвижение парообразной и связанной воды под действием внутренних и тепловых движущих сил. Она возможна, когда степень увлажнения пород достигает значений максимальной молекулярной влагоемкости.

Просачивание – передвижение свободной гравитационной воды в основном под действием гравитационного поля Земли в условиях, когда порода не полностью насыщена свободной водой, что имеет место в зоне аэрации.

Фильтрация – перемещение свободной гравитационной воды под воздействием гравитационного поля Земли в условиях, когда порода полностью насыщена свободной водой. Она происходит под действием градиента давления при условии $P/x > 0$, т.е. в направлении фильтрации градиент давления должен быть больше 0. Режим движения вод в горных породах зависит от характера и размеров пор, пустот и трещин, меняющихся в широких пределах в зависимости от состава пород.

В современной гидрогеологии принято, что движение подземных вод в пористых горных породах имеет в основном ламинарный режим и описывается законом Дарси, который связывает расход фильтрационного потока Q с площадью поперечного сече-

ния F и градиентом напора i линейной зависимостью $Q = K_{\phi}Fi$, где K_{ϕ} – коэффициент фильтрации.

От этого уравнения можно подойти к определению скорости фильтрации V , равной расходу воды, протекающему через единицу площади поперечного сечения: $V = G/F$, а от нее и к действительной скорости фильтрации подземных вод: $V_0 = V/n$; где n_0 – активная пористость породы, равная отношению активного в фильтрационном отношении объема пор по всему объему породы. Следовательно, действительная скорость фильтрации представляет собой среднестатистическую из действительных скоростей движения воды в порах.

Таким образом, скорость фильтрации и ее направленность определяются величиной, временем действия и направлением изменения градиента давления.

Как правило, наибольшие значения напоров подземных вод имеют место на участках высокого положения водоносных горизонтов, т.е. в областях питания, приуроченных к возвышенным участкам; наименьшие – в пониженных (центральные части депрессий, долины рек и т.д.), т.е. на участках, где происходит снижение напоров в результате разгрузки подземных вод в долины и т.п.

В процессе геологической истории происходит постоянное изменение абсолютных отметок областей питания и разгрузки, вызываемое как тектоническими причинами, так и связанным с ним действием эрозийных процессов. Следовательно, направление и скорость движения подземных вод также находятся в постоянном изменении.

Весьма существенным фактором, вызывающим перераспределение напорных градиентов подземных вод глубоких водоносных горизонтов, является уплотнение глинистых осадочных горных пород, происходящее при их погружении. В этом случае увеличение литостатического горного давления приводит к вытеснению связанных вод и соответствующему возрастанию гидростатического давления, которое может охватывать весьма обширные площади в центральных частях артезианских бассейнов. Подобные явления отмечены в Азово-Кубанском, Терско-Кумском, Туркменском и других артезианских бассейнах, в которых фиксируется падение напоров от центров бассейнов к их перифериям.

Линейный закон фильтрации применим с достаточной точностью не только для мелко- и крупнозернистых песков, но и для песчано-глинистых и трещиноватых пород при действительных скоростях движения подземных вод до 1000 см/сут. При больших скоростях, наблюдаемых в карстовых полостях и сильнотрещиноватых и крупнообломочных породах, ламинарный струйчатый режим нарушается и переходит в турбулентный.

В то же время, при определенных условиях в глинистых породах также наблюдается отклонение линейной фильтрации от закона Дарси, происходящее в результате изменения проницаемости глинистых пород под влиянием напорного градиента, состава и минерализации фильтрующейся воды [Гольдберг, Скворцов, 1986].

Длительное время считалось, что фильтрация в глинистых породах возможна лишь при определенном начальном градиенте. Теоретическое обоснование этого явления связывали с предположением структурирования пристенных слоев воды. Выполненные в последнее время физические эксперименты [Брилинг, 1984] показали, что в тонком стеклянном или кварцевом капилляре при относительно долгом его взаимодействии с водой образуется тонкий структурированный гель-слой окиси кремния, структура которого разрушается под воздействием потока. Структура же самой воды в тонких капиллярах не делает ее неньютоновской жидкостью, вода в пристенном слое не обладает следами сдвиговой прочности и не влияет на фильтрацию по закону Дарси.

Зависимость скорости фильтрации от давления в интервале температур 20–70°C была изучена [Хадаканэ и др., 1980] в тонкопористых стеклянных мембранах, лишенных гель-слоя. Она выражалась ($V = f(P)$) строгой прямой, выходящей из начала координат, т.е. признаков неньютоновского поведения воды обнаружено не было. Причем радиус пор изученных мембран был менее 10 Å.

В результате этих и других подобных исследований идеи сдвиговой прочности неньютоновского поведения жидкости и начального градиента фильтрации были отвергнуты.

Наблюдаемые при эксперименте отклонения фильтрации от закона Дарси объясняются изменчивостью структуры сжимаемой глинистой породы, агрегаты и частицы которой могут перестраиваться – переориентироваться, приводя к закрытию пористости.

В результате уплотнения глинистых пород, происходящего по мере их погружения под действием массы вышележащих пород, происходит, как это показано выше, уменьшение пористости, изменение характера порового пространства, что, в свою очередь, приводит к снижению фильтрационных свойств породы и уменьшению коэффициента фильтрации. В то же время наблюдаемое при этом увеличение температуры вызывает снижение вязкости воды и переход, о чем также сказано подробно выше, воды из связанного в свободное состояние, т.е. с глубиной возрастает роль факторов, способствующих увеличению коэффициентов фильтрации. Исследование суммарного эффекта действия температуры и давления на фильтрационную проницаемость [Брилинг, 1984] показало, что вторая группа факторов приводит лишь к замедлению темпов снижения коэффициентов фильтрации при сохранении общей тенденции к уменьшению водопроницаемости пород в ходе литогенеза.

Уплотнение глинистых пород сопровождается, как хорошо известно, удалением связанной воды. На этот процесс большое влияние оказывает также рост температуры. Последовательные стадии литогенеза – от раннего диагенеза до позднего катагенеза – сопровождаются потерей воды и уменьшением влажности от 80 до 2%, а общего объема пород – примерно в 2 раза. В результате уплотнения уменьшается также коэффициент фильтрации, который падает от 10^{-3} м/сут в верхней водонасыщенной зоне до 10^{-8} м/сут – на глубине 2000 м [Гам же].

Количество воды, переходящей из связанного в свободное состояние, было оценено в предыдущей главе. Эта вода отжимается вверх к поверхностным слоям земной оболочки, обуславливая преимущественно выходящее направление фильтрации. Горизонты, сложенные породами, более проницаемыми, чем глинистые, дренируют эти потоки, но в зонах замедленного водообмена не вносят существенного изменения в вертикальное направление фильтрации, которое складывается из фильтрации отжимаемых вод и из претекания из нижележащих водоносных горизонтов. Только в верхних частях разреза осадочных бассейнов восходящее движение регионального потока подземных вод размывается потоками подземных вод зоны активного водообмена.

В случае замедленного оттока отжимаемых вод, связанного с молодым возрастом глубоководных слоев, быстрым их погружением и высокими скоростями осадконакопления, толща пород не успевает "нормально" уплотниться. В результате поровое давление существенно возрастает, приводя к разуплотнению породы и возникновению зон с аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). На их возникновение влияет и отсутствие проницаемых слоев, способствующих дренажу освобождающихся вод глинистых отложений. Другой важной причиной возникновения АВПД является начинающаяся на глубинах более 2000 м дегидратация монтмориллонита.

Весьма специфично поведение глинистых пород над кровлей нефтегазовых месторождений. Здесь наблюдается значительное разуплотнение глинистых пород, которое И.Д. Зхус и В.В. Бахтин [1979] связывают с проникновением в глинистую толщу газа и пластовых вод из нижележащих залежей, где флюиды обладают высоким пластовым давлением.

На больших глубинах в зоне метагенеза изолирующая функция глинистых пород по мере их литификации заканчивается. Существенно меняются их облик и свойства: проницаемость обуславливается трещиноватостью. В итоге формируется граница, способствующая проникновению флюидов в выше- и нижележащие горизонты.

Очень большое значение для изменения проницаемости жидкости с температурой

Таблица 12

Некоторые данные о действительных скоростях движения подземных вод

Зона водообмена	Район	Действительная скорость движения, см/с	Автор
Активного	Долина р. Оки, аллювиальные отложения	$1,3 \cdot 10^{-3}$	В.П. Зверев [1967]
	Долина р. Камы	$1,8 \cdot 10^{-3}$	То же
	Камчатка, район Паужетской гидротермальной системы	$1,1 \cdot 10^{-3}$	В.М. Сугробов [1970]
Сравнительно активного	Соликамская депрессия, подпесочный комплекс	$9,3 \cdot 10^{-6}$	В.П. Зверев [1967]
	Восточное Предкавказье, неогеновый комплекс	$4,1 \cdot 10^{-5}$	С.И. Сергиенко [1971]
Замедленного	Восточное Предкавказье, нижнемеловой комплекс	$1,9 \cdot 10^{-6}$	То же
	юрский комплекс	$6,3 \cdot 10^{-7}$	"
Замедленного и крайне замедленного	Восток Русской платформы	$9,8 \cdot 10^{-8}$	В.И. Вещезеров, Б.М. Козлов [1961]
	Волго-Камский артезианский бассейн	$1,9 \cdot 10^{-7}$	То же
	Западно-Сибирский артезианский бассейн	$3,1(10^{-7}-10^{-8})$	С.С. Бондаренко [1961]
	Ангаро-Ленский артезианский бассейн	$2,8 \cdot 10^{-7}-3,1 \cdot 10^{-7}$	Е.В. Пиннескер [1966]
	Прикаспийская впадина	$3,2 \cdot 10^{-7}-6 \cdot 10^{-8}$	Е.В. Стадник [1965]
Крайне замедленного	Газлинское месторождение	$3,2 \cdot 10^{-12}$	А.Е. Гуревич [1969]

имеет разрушение слоев связанной воды. При температуре около 100°C происходит разрушение осмотических и капиллярных вод, а в интервале $100-140^{\circ}\text{C}$ – полислоистых и монослоистых. Таким образом, при температурах свыше 140°C , которые в зависимости от геолого-структурных условий отмечаются на различных глубинах в платформенных и горно-складчатых областях, должно произойти фактически полное разрушение физически связанной водой. Это, естественно, в какой-то мере изменит проницаемость горных пород и будет способствовать фильтрации подземных вод на больших глубинах.

В действительности на глубинах 2–4 км скорости фильтрации подземных вод становятся очень незначительными: здесь существенную роль начинают играть молекулярные диффузионные процессы массопереноса под влиянием градиентов температуры, давления, концентрации и т.д.

Прямые определения действительной скорости движения подземных вод проводились лишь для зоны активного водообмена, где они составляют $10^{-2}-10^{-3}$ см/с. В этом

случае результаты фактических определений очень близко совпадают с данными расчетов действительной скорости фильтрации по закону Дарси. Подобный метод вполне допустим и для подземных вод зоны сравнительно активного водообмена, скорости движения которых составляют 10^{-4} – 10^{-5} см/с. Менее ясен этот вопрос для подземных вод зоны замедленного водообмена, где, по-видимому, уже нет линейной зависимости между напорными градиентами и скоростью фильтрации и движение подземных вод не всегда подчиняется закону Дарси. Однако для подземных вод этой зоны имеется целый ряд расчетов действительной скорости фильтрации (табл. 12), порядок которой составляет 10^{-6} – 10^{-10} см/с.

Еще меньше действительные скорости движения подземных вод в зоне крайне замедленного водообмена. На глубинах порядка 2000–3000 м они должны иметь значения в пределах 10^{-8} – 10^{-10} см/с. А.Е. Гуревич [1969] приводит результаты вычисления скорости движения подземных вод этой зоны по величине смещения в потоке подземных вод ореолов повышенного содержания растворенных в воде газов вокруг нефтяных и газовых залежей, которые в этом случае составляют примерно 10^{-12} см/с.

Более точные значения могут быть получены лишь в результате углубленного экспериментального и теоретического изучения этого вопроса.

Основные виды массопереноса в природных водах

В соответствии с законом линейных соотношений, введенных в термодинамику необратимых процессов Л. Онзагером, устанавливается линейная зависимость потока вещества и тепла от вызывающих их действующих сил, градиентов химических потенциалов, температуры и т.п. Этот общий поток равен сумме единичных потоков, каждый из которых выражается произведением кинетического коэффициента на действующую силу [Жариков, 1976]:

$$I = \sum_A I^A = \sum_A L^A X^A,$$

где I – поток; X – действующие силы; L – кинетические силы. В соответствии с этим перенос химических элементов в природных водах определяется уравнением конвективно-диффузионного массопереноса [Патрашев, Аратюнян, 1941; Коржинский, 1969; Шестаков, 1973; Голубев, Гарибянц, 1968; Смирнов, 1971]:

$$J = J_{\text{конв}} + J_{\text{диф}}. \quad (1)$$

Конвекция – это перенос частиц растворенного вещества в жидкости в процессе ее движения. Конвективный поток вещества $J_{\text{конв}} = v \cdot C$, где v – действительная скорость движения жидкости; C – концентрация.

В наиболее простой форме конвективный массоперенос сводится к схеме поршневого вытеснения, когда принимается, что все частицы мигрируют в одном направлении с одинаковой скоростью.

Молекулярная диффузия. В природных водах обуславливается тепловым движением частиц, которое протекает в жидкости постоянно и называется самодиффузией. Однако неоднородность внутри системы и воздействие внешних полей приводит к возникновению направленных диффузионных потоков.

Связь среднего смещения частиц с коэффициентом диффузии выражается зависимостью $\Delta^{-2} = 2DT$.

Вычисленная по этому уравнению средняя величина смещения отдельных ионов приведена в табл. 13. Она показывает, что величины смещения, значительные в короткие отрезки времени (до года), в дальнейшем растут медленнее. Таким образом, наиболее интенсивно диффузия происходит в начальный момент существования системы. В дальнейшем, по мере уменьшения градиента концентрации, она протекает менее энергично.

Таблица 13

Значения среднего смещения частиц в результате их самодиффузии
на различных интервалах времени (по: [Кожелович, 1965])

Частица	см/с	см/ч	см/сут	см/год	м/100 лет	м/1000 лет	м/1 млн лет	м/10 млн лет	км/100 млн лет
H ₂	0,00553	0,33	1,63	31,02	3,10	9,79	310,23	973,81	3,10
Li ⁺	0,0038	0,23	1,12	21,32	2,13	6,73	213,18	672,60	2,13
Na ⁺	0,0049	0,29	1,44	27,49	2,75	8,67	274,89	867,30	2,75
K ⁺	0,0060	0,36	1,77	38,66	3,37	10,64	336,60	1064,00	3,37
Pb ⁺	0,0066	0,40	1,94	37,03	3,70	11,68	370,26	1168,20	3,70
Cs ⁺	0,0081	0,49	2,38	45,44	4,54	14,34	451,41	1433,70	4,54
Cl ⁻	0,0070	0,42	2,06	39,27	3,93	12,39	392,70	1239,00	3,93
Br ⁻	0,072	0,43	2,12	40,39	4,04	12,74	403,92	1274,40	4,04
Г	0,0074	0,44	2,18	41,51	4,15	13,10	415,14	1309,80	4,15
Mg ²⁺	0,0036	0,22	1,06	20,20	2,02	6,37	201,96	637,20	2,02
Ca ²⁺	0,0045	0,27	1,34	25,24	2,52	7,96	252,45	796,50	2,52
HSO ₄ ⁻	0,0079	0,47	2,32	44,32	4,43	13,98	443,19	1198,30	4,43
SO ₄ ²⁻	0,0044	0,26	1,29	24,68	2,47	7,79	246,84	778,80	2,47
CO ₃ ²⁻	0,0041	0,25	1,21	23,00	2,30	7,26	230,01	725,70	2,30

Диффузионный поток ($J_{\text{диф}}$), пропорциональный градиентам концентрации, температуры и давления, условно может быть выражен уравнением

$$J_{\text{диф}} = J_C + J_T + J_P,$$

где $J_C = -D_C \text{grad}C$ – концентрационный диффузионный поток; D_C – коэффициент молекулярной диффузии; $\text{grad}C$ – градиент концентрации, направленный в сторону уменьшения концентрации; $J_T = -D_T \text{grad}T$ – поток термодиффузии ($D_T \approx 10^{-9}$ см²/с – коэффициент термодиффузии; $\text{grad}T$ – градиент температуры, направленный в сторону понижения температуры); $J_P = D_P \text{grad}P$ – поток бародиффузии ($D_P \approx 10^{-9}$ см²/(с · атм) – коэффициент бародиффузии; $\text{grad}P$ – градиент давления), направленный в сторону увеличения давления.

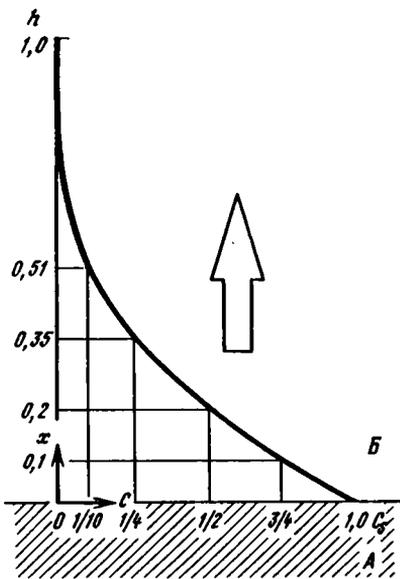
Таким образом, в реальных природных условиях, контролируемых средним геотемпературным и нормальным гравитационным полями Земли, перенос вещества осуществляется в противоположных направлениях, причем фактическое результирующее направление диффузии под влиянием этих полей определяется соотношением градиентов.

Исследования С.И. Смирнова [1970], посвященные изучению количественной роли отдельных составляющих диффузионного потока, показали, что поток концентрационной диффузии более чем на порядок превышает по абсолютной величине баро- и термодиффузионные потоки. В реальных седиментационных бассейнах бародиффузия имеет обычно несколько большие значения, чем термодиффузия, но в бассейнах с высоким значением геотермического градиента они могут быть весьма близки, взаимно балансируя.

Следовательно, при $V = 0$ концентрационная диффузия играет основную роль в переносе растворенных веществ, и с достаточной степенью достоверности поток молекулярной диффузии может быть выражен уравнением $J_{\text{диф}} = -D_C \text{grad}C$.

Рис. 7. Распределение концентрации диффундирующей соли по высоте водонасыщенной толщии пористых пород (по: [Смирнов, 1971])

C — концентрация растворенного вещества в поровых водах; C_S — концентрация насыщения; h — мощность диффузионной зоны; A — пласт соли; B — пористая водонасыщенная среда; большая стрелка показывает направление диффузии



Значения коэффициентов диффузии различных наиболее распространенных соединений в среднем сравнительно близки друг к другу, находясь в пределах одного порядка, и равны $n \cdot 10^{-5}$ см²/с.

При изучении диффузии в пористой породе, что обычно и имеет место при распространении растворенных веществ в подземных водах, необходимо использовать эффективный коэффициент диффузии. По Л.И. Клинкабергу [Николаевский, 1959], он определяется формулой $D' = D_0(m/L)$, где m — пористость среды; L — литологический фактор, характеризующий извилистость и пористость среды (изменяется от 0,5 до 4,0). Получаемые по этому уравнению значения эффективного

коэффициента диффузии на порядок ниже коэффициентов молекулярной диффузии. Так, для песков эффективный коэффициент диффузии равняется $2,6 \cdot 10^{-6}$ см²/с. В среднем получаемый по экспериментальным данным эффективный коэффициент диффузии большинства встречающихся в подземных водах соединений колеблется в пределах $n \cdot 10^{-5}$ – 10^{-6} см²/с.

Решение уравнения молекулярной диффузии для различных граничных условий дано многими исследователями [Смирнов, 1971; Голубев, Гарибянец, 1968; и др.].

Простейшим случаем является диффузия в бесконечность от плоского пласта, на поверхности которого находится насыщенный раствор соли с концентрацией C_s . В этом случае для однородной диффузии уравнение имеет вид $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$. Для начальных и граничных условий $C = C_s$ при $x = 0$ и $t > 0$ и $C = C_0$ при $x > 0$ и $t = 0$ зависимость между концентрацией соли в пористой водонасыщенной среде и временем t для точки, находящейся на расстоянии x от поверхности, имеет вид [Смирнов, 1971]

$$(C - C_0)/(C_s - C_0) = \text{erf } C(Z),$$

где $Z = x/(2\sqrt{Dt})$, а поток продиффундировавшего вещества через единичную площадку, перпендикулярную направлению изменения концентрации, составляет $q_{x=0} = 2nC_s \sqrt{Dt/\pi}$, где n — эффективная пористость. Распределение концентрации диффундирующей соли в вертикальном разрезе водонасыщенной толщии показано на рис. 7.

С. И. Смирновым выполнен расчет мощности молекулярно-диффузионных зон и количества продиффундировавшего NaCl в масштабе геологического времени (табл. 14). Этим процессом он объясняет распределение концентрации элементов в поровых водах океанических осадков, а также осадков впадины Красного моря, оз. Ванда в Антарктиде и т.п.

Конвективно-диффузионный массоперенос. В реальных природных условиях диффузионный массоперенос происходит на фоне постоянного движения жидкой фазы подземных вод, т.е. перераспределение вещества в этих условиях будет описываться уравнением диффузионно-конвективного массопереноса, имеющего в векторной форме

Таблица 14

Диффузионно-молекулярный перенос хлористого натрия в подземных водах
седиментационных бассейнов в геологическое время (по: [Смирнов, 1971])

Геологический период	Длительность с начала пе- риода, млн лет	Мощность диффузионной зоны, км		Количество продиффундирова- вшей соли, т/м ²	
		пески, $\lambda^* = 0,3$	глины, $\lambda = 0,1$	пески, $\lambda = 0,3$	глины, $\lambda = 0,1$
Плейстоцен	2	0,9	0,4	25,5	3,2
Неоген	26	3,6	1,3	92,0	11,6
Палеоген	67	5,6	2,0	147,4	18,6
Мел	137	8,0	3,0	210,8	26,7
Юра	195	9,5	3,6	251,8	31,8
Триас	240	10,5	4,0	279,0	35,2
Пермь	285	11,5	4,4	302,0	38,4
Карбон	340	12,6	4,7	332,0	42,0
Девон	410	13,8	5,2	364,0	46,2
Силур	440	14,3	5,4	377,0	47,8
Ордовик	500	15,3	5,8	403,0	51,0
Кембрий	570	16,3	6,2	430,0	34,4

* λ – эффективная пористость.

вид

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \Delta C - v \operatorname{grad} C,$$

а в диффузионной –

$$\frac{dC}{d\tau} = D \left(\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{d^2 C}{dz^2} \right) = v_x \frac{dC}{dx} + v_y \frac{dC}{dy} + v_z \frac{dC}{dz}.$$

Общее уравнение конвективной фильтрационной диффузии является линейным дифференциальным уравнением в частных производных с переменными коэффициентами. Его решение возможно лишь для определенных начальных и граничных условий, в качестве которых обычно задается концентрация на границе областей диффузии. Подобные решения даны целым рядом исследователей в связи с изучением процессов выщелачивания солей в основании гидротехнических сооружений, распространения фронта загрязнения [Шестаков, 1973; Патрашев, 1946; Веригин, 1957; Лялько, 1974; Лялько, Митник, 1978] и рассеяния рудных элементов [Албул, 1969], газов [Голубев, Гарибянц, 1978] и хлористого натрия [Смирнов, 1971].

Дифференциальное уравнение конвективно-диффузионного массопереноса при выщелачивании неограниченной поверхности пласта для случая одномерной фильтрации и установившегося во времени потока диффузии нормального к поверхности выщелачивания имеет вид

$$D \frac{d^2 C}{dy^2} - v \frac{dC}{dx} = 0.$$

Из него следует, что в свободной среде массоперенос в направлении потока осуществляется по принципу поршневого вытеснения, а в направлении, нормальном к потоку, – в результате молекулярной диффузии.

В отличие от этого в пористой среде вследствие хаотического строения пористого пространства и неоднородности внутривязового поля скорости происходит рассеяние

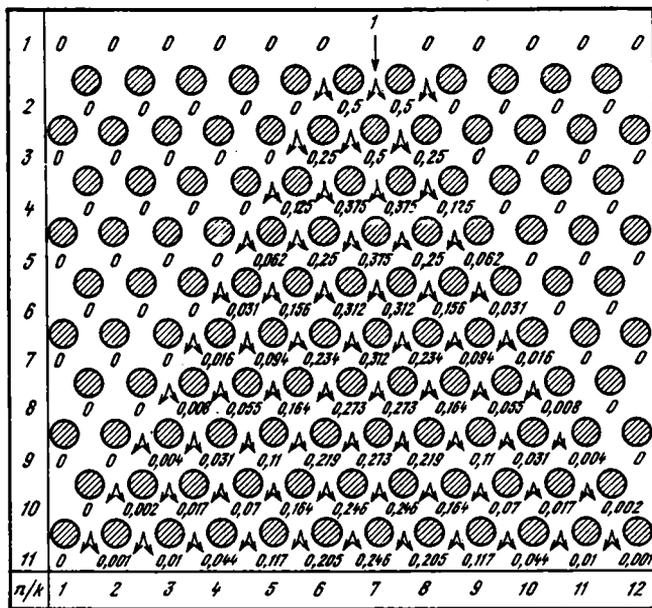


Рис. 8. Модель рассеяния вещества при фильтрации в пористой среде (по: [Грабовников и др. 1977])

растворенного вещества. Этот процесс находит свое отражение, например, в размывании фронта, разделяющего различные жидкости или растворы солей (гидродисперсия).

П. Данель [1959], В.А. Грабовников с соавторами [1977] рассмотрели рассеяние в пористой среде как результат разветвления и слияния элементарных струек. Модель фильтрационного потока, достаточно большого в двух направлениях, а в третьем – размером, равным одному зерну, показана на рис. 8. На верхней границе рассматриваемой области фильтрации в пространство между соседними зернами (пору) входят элементарные струйки воды с равными расходами. Одна из них содержит какой-либо элемент с концентрацией C_0 (точечный источник вещества). Разветвляясь перед очередным зерном, расход этой струйки делится пополам, а последующее слияние с половинами расхода каждой соседней чистой струйки приводит к уменьшению концентрации пропорционально долям смешивающихся расходов. На рис. 8 цифрами в поровом пространстве показано отношение концентраций C/C_0 для каждой элементарной струйки, а стрелками – направление струек. Близкая картина будет наблюдаться, если вещество поступает в фильтрационный поток не в одной, а в нескольких элементарных струйках.

Рассмотренная модель рассеяния перестает действовать как только мы примем, что вещество поступает в фильтрационный поток по всему его сечению. В этом случае разветвляться и сливаться будут струйки с одинаковой концентрацией элемента, которая от этого изменяться не будет.

Существенно возрастает диффузионный перенос и по нормали к направлению движения жидкости. Эти изменения описываются приведенными выше уравнениями фильтрационной и конвективной диффузии с введением в них коэффициента фильтрационной диффузии. Строго теоретического определения этого переноса нет. Однако экспериментальные исследования, выполненные целым рядом исследователей [Николаевский, 1959], показали, что он зависит от скорости и направления фильтрации и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$D_{\phi} = D_0 + \lambda \cdot v, \quad (2)$$

где v – скорость фильтрации; λ – коэффициент, зависящий от структуры, направления фильтрационного потока и характера рассеивающих свойств среды.

Величина λ имеет размерность длины и пропорциональна диаметру частиц водомещающих пород: $\lambda = \lambda_0 \lambda$.

По данным экспериментальных работ В. А. Баума, величина λ для мелкозернистых песков равняется 0,1 мм. Поскольку в среднем $D_0 = 10^{-6}$, то из уравнения (2) следует, что при скоростях движения воды меньших 10^{-5} см коэффициент фильтрационной диффузии становится равным коэффициенту молекулярной диффузии.

В связи с различием массопереноса по направлению течения жидкости и перпендикулярно к нему вводятся коэффициенты продольной D_L и поперечной (D_{\perp}) фильтрационной диффузии.

Численные значения коэффициентов продольной и поперечной фильтрационных диффузий в зависимости от скорости фильтрации варьируют в широких пределах.

С. И. Смирнов [1971] привел обширную подборку экспериментальных коэффициентов продольной и поперечной фильтрационной диффузии. По его данным, коэффициент продольной фильтрационной диффузии в интервале скорости $3,2 \cdot 10^{-4}$ см/с – 4,13 см/с изменяется от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6,0$ см²/с. Коэффициент поперечной фильтрационной диффузии меньше такового продольной, и чем больше скорость, тем эта разница резче выражена. При малых скоростях фильтрации отношение между ними (D_L/D_{\perp}) составляет обычно несколько единиц (1,5–3), при высоких скоростях фильтрации оно значительно увеличивается, достигая 50 и более.

При очень высоких скоростях движения природных вод, свойственных поверхностным русловым потокам, движение жидкости характеризуется турбулентным режимом, что приводит к интенсивному перемешиванию макроскопических масс жидкости и однородному распределению концентрации. Все же даже и в этом случае количественная оценка перераспределения вещества описывается тем же конвекционно-диффузионным режимом массопереноса с той разницей, что в уравнение (2) вместо коэффициента диффузии вводится коэффициент турбулентного перемешивания (A), характеризующий вертикальное перемешивание между соседними слоями воды.

Общие закономерности массопереноса в гидросфере

Таким образом, существуют два действующих одновременно механизма перераспределения вещества в гидросфере: конвекция и молекулярная диффузия, движущими силами которых соответственно являются гидравлический градиент, обуславливающий движение природных вод и, как следствие, конвективный массоперенос, и градиент концентрации, контролирующий молекулярную диффузию.

В связи с этим большое значение приобретает изучение проблемы преобладания того или иного механизма массопереноса различных химических элементов в отдельных участках земной коры, что позволяет более углубленно подойти к рассмотрению перераспределения вещества в жидкой фазе на различных этапах седименто- и литогенеза, особенно в ходе гипергенеза, диагенеза и катагенеза.

Из уравнения (1) следует, что для определения соотношения между конвективным и диффузионным потоками следует рассмотреть отношение $J_{\text{конв}}/J_{\text{диф}}$. Введя параметры, характеризующие $J_{\text{конв}}$ и $J_{\text{диф}}$, получим, что

$$J_{\text{конв}}/J_{\text{диф}} = (v \cdot L)/D_c,$$

где L – характерный линейный размер, на котором происходит изменение концентрации рассматриваемого соединения ($\text{grad}C = (C_k - C_0)/L$). Безразмерная величина $(v \cdot L)/D_c$, носящая название критерия Пекле (Pe), может быть также получена, как произведение безразмерных критериев Рейнольдса и Прандля, т.е. $Pe = Re \cdot Pr$.

Критерий Рейнольдса показывает характер движения жидкости и равен $Re = (v \cdot L)/\nu$, где ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости.

Критерий Прандтля носит название диффузионного и показывает отношение коэффициента кинематической вязкости к коэффициенту диффузии: $Pr = \nu/D_L$. Поскольку величины ν и D_L для верхней части земной коры являются сравнительно постоянными и варьируют каждая в пределах одного порядка, то величина критерия Прандтля также сравнительно устойчива – 10^3 – 10^4 . Большое значение числа Прандтля физически выражает тот факт [Левич, 1952], что уже при весьма малых скоростях перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над переносом его при помощи молекулярной диффузии.

Таким образом, критерий Пекле контролируется в основном критерием Рейнольдса, при сравнительно малых значениях которого он становится больше единицы. И по тому, велико ли число Пекле по сравнению с единицей или мало, можно судить о характере режима переноса вещества: в первом случае молекулярной диффузией по сравнению с конвективным переносом вещества можно пренебречь, во втором – наоборот, молекулярная диффузия является доминирующим фактором.

Т. Перкинс и О. Джонстон [Perckins, Johnston, 1963] показали, что гидродинамическая дисперсия, т.е. рассеяние растворенного вещества в направлении фильтрации при значениях $Pe > 10$ определяется только конвекцией, при $Pe < n \cdot 10^{-2}$ – молекулярной диффузией и при $n \cdot 10^{-2} < Pe < 10$ массоперенос имеет смешанный характер ($n = 5$).

При этом необходимо учитывать, что в каждом конкретном случае рассматривается механизм не переноса всех находящихся в подземных водах химических элементов, а лишь определенного соединения, выраженного через параметр L . Поэтому в одной и той же структуре перераспределение различных химических элементов может описываться различными типами массопереноса.

В.А. Грабовников [Грабовников и др., 1977] отмечает, что критерий Пекле, определяющий соотношение конвективного и диффузионного потоков вещества, справедлив для случаев, когда характерный линейный размер L соответствует тому расстоянию, на котором перепад концентрации вещества ΔC равен средней концентрации, переносимой конвекцией. Поэтому наши дальнейшие рассуждения справедливы для тех условий, когда линейный размер L соответствует изменению концентрации от C до 0 или когда начальная величина C существенно мала и ею можно пренебречь.

В связи с выбором параметра L стоит остановиться на взглядах С.И. Смирнова [1974], который, рассматривая массоперенос хлора в седиментационных бассейнах, считает, что за параметр L следует принимать эффективный диаметр частиц или величину $\sqrt{K_0}$, где K_0 – проницаемость. К сожалению, используя в расчетах этот параметр, С.И. Смирнов не учитывает, что на подобном расстоянии концентрация C практически не меняется и градиент его концентрации – энергетическая основа диффузии – крайне невелик. В результате этого ошибки в вычислении числа Pe в работах С.И. Смирнова составляют 2–3 и более порядков в сторону занижения, что и приводит его к необоснованным выводам о преувеличенной роли диффузии.

Чтобы избежать излишней полемики, возникшей вокруг безразмерного критерия Пекле, мы в дальнейшем будем рассматривать показатель, выражающий отношение между конвективным и диффузионным потоками: $J_{\text{диф}}/J_{\text{конв}} = (\nu \cdot L)/D_L$.

Каковы же его значения в природных условиях? Действительная скорость движения воды и эффективный коэффициент диффузии для типичных геологических структур могут быть более или менее точно определены. Поэтому основное значение имеет выбор параметра L – характерного размера или расстояния, на котором происходит изменение концентрации того или иного соединения. В реальных условиях оно может изменяться в исключительно широких пределах: от долей сантиметра в случае перемещения растворенного вещества в межпоровом пространстве от одной частицы горной породы к другой до многих километров при переносе раство-

ренного вещества в подземных водах артезианских бассейнов от областей питания к участкам разгрузки [Коллииз, 1964].

Представляется возможным выделить две противоположные модели массопереноса в реальных геологических условиях земной коры.

За максимальный линейный размер, на котором целесообразно определять доминирующий тип массопереноса, следует принять расстояние, на котором может происходить изменение концентрации под влиянием диффузии за время, прошедшее с начала существования данной геологической структуры или гидрогеологического бассейна. Наиболее объективно эта величина характеризуется мощностью диффузионной зоны [Коллииз, 1964], т.е. расстоянием, на которое бы произошло диффузионное перемещение растворенного вещества при отсутствии движения подземных вод (в случае, если протяженность структуры или бассейна больше мощности диффузионной зоны, массоперенос вещества от одной его границы к другой будет осуществляться только конвекцией). Мощность диффузионной зоны можно определить по уравнению $L = \Delta = \sqrt{2D\tau}$, из которого вытекает, что и мощность диффузионной зоны (а следовательно, и градиент концентрации) является функцией времени, т.е. градиент уменьшается по мере увеличения мощности диффузионной зоны. Мощность последней для различных ионов в зависимости от времени впервые была подсчитана А.В. Копелювичем [1965] (см. табл. 13).

Реальным минимальным линейным размером, на котором может происходить перемещение вещества в жидкой фазе, является диаметр частиц или расстояние между двумя соседними частицами горной породы.

Механизм массопереноса для каждой модели следует рассматривать в специфических гидрогеологических условиях. Верхняя часть земной коры (как показано выше) условно подразделяется на основные гидродинамические зоны, характеризующиеся различной скоростью движения подземных вод, временем своего существования, особенностями водовмещающих пород и т.д. Обычно рассматривают зоны активного, сравнительно активного, замедленного и крайней замедленного водообмена. Каждая зона может быть охарактеризована средними гидрогеологическими параметрами (табл. 15, 16). При этом сделано допущение, что параметры, характеризующие поровое пространство горных пород, находящихся в выделенных зонах различного гидродинамического режима, соответствуют таковым для следующих важнейших литологических разностей: песков, алевроитов и глин. Это вытекает из того, что смена гидродинамических зон происходит обычно последовательно от поверхности в глубь Земли, т.е. в том же направлении, что и уплотнение горных пород в процессах диагенеза и катагенеза.

На основании осредненных параметров рассчитаны показатели, выражающие соотношение между конвективным и диффузионным потоками для выделенных моделей и гидродинамических зон, что дало возможность установить, какой механизм массопереноса осуществляет перераспределение того или иного соединения или элемента в пределах выделенной системы. На основе этих же данных составлена принципиальная схема, на которой выделены поля изменения отношения $J_{\text{конв}}/J_{\text{диф}}$ в зависимости от скорости движения подземных вод и коэффициента массоотдачи $\beta = J_{\text{диф}}/C = D/L$ [Франк-Каменецкий, 1967], имеющего размерность линейной скорости (рис. 9).

Из таблиц и графика следует, что массоперенос вещества в пределах геологических структур, соизмеримых с мощностью диффузионной зоны, способной возникнуть за время их существования, и находящихся в зонах активного, сравнительно активного и замедленного водообмена, осуществляется в результате конвекции, т.е. вместе с движущейся жидкостью. В частности, конвекция полностью определяет подземный химический сток. Лишь в зоне крайне замедленного водообмена для рассматриваемой природной модели конвекция и диффузия становятся соизмеримы.

Таким образом, в пределах водносных горизонтов, сложенных сравнительно пронизываемыми разностями горных пород, в которых при существующих градиентах

Т а б л и ц а 15

Определение типа массопереноса веществ в поровом пространстве горных пород
в различных гидродинамических условиях

Гидродинамическая зона	Скорость движения подземных вод, см/с	Порода, наиболее полно характеризующая поровое пространство гидродинамической зоны	Диаметр частиц горной породы, см	Коэффициент диффузии, см ² /с	Характерный линейный параметр (L), см	Коэффициент массоотдачи, см/с	Критерий Пекле (Pe)	Преобладающий режим массопереноса
Активного водообмена	10 ⁻³	Песок	10 ⁻²	10 ⁻⁵	10 ⁻²	10 ⁻³	1	Смешанный
Замедленного водообмена	10 ⁻⁷	Алеврит	10 ⁻³	5 · 10 ⁻⁵	10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	Диффузионный
Крайне замедленного водообмена	10 ⁻¹¹	Глина	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻⁹	"

Т а б л и ц а 16

Определение типа массопереноса вещества в пределах гидродинамических структур

Гидродинамическая зона	Скорость движения воды, см/с	Коэффициент диффузии, см ² /с	Время существования системы, с	Мощность диффузионной зоны, см	Коэффициент массоотдачи, см/с	Критерий Пекле, (Pe)	Преобладающий режим массопереноса
Активного водообмена	10 ⁻³	10 ⁻⁵	3,15 · 10 ¹¹	2,5 · 10 ³	4 · 10 ⁻⁹	10 ⁵ 10 ⁶	Конвекция
Сравнительно активного водообмена	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁶	3,15 · 10 ¹³	1,75 · 10 ⁴	3 · 10 ⁻¹⁰	10 ³ -10 ⁵	"
Замедленного водообмена	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	3,15 · 10 ¹⁴	2,5 · 10 ⁴	4 · 10 ⁻¹¹	10 ² -10 ³	"
Крайне замедленного водообмена	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹¹	10 ⁻⁷	3,15 · 10 ¹⁵	5,6 · 10 ⁴	8 · 10 ⁻¹²	1-10	Смешанный

скорость движения подземных вод превышает 10⁻⁷ см/с, перераспределение вещества будет происходить в результате конвективного массопереноса. В то же время подобные скорости не могут осуществляться в пределах мощных толщ глинистых пород, в которых уже на глубинах порядка 1000 м массоперенос происходит диффузионным путем. На меньших глубинах скорость движения подземных вод в глинистых породах больше и, следовательно, в них также могут существовать конвективные потоки. Во всяком случае, как показали экспериментальные данные [Брилинг, 1977], в глинистых породах при скоростях фильтрации больше 10⁻⁶ см/с конвективный массо-

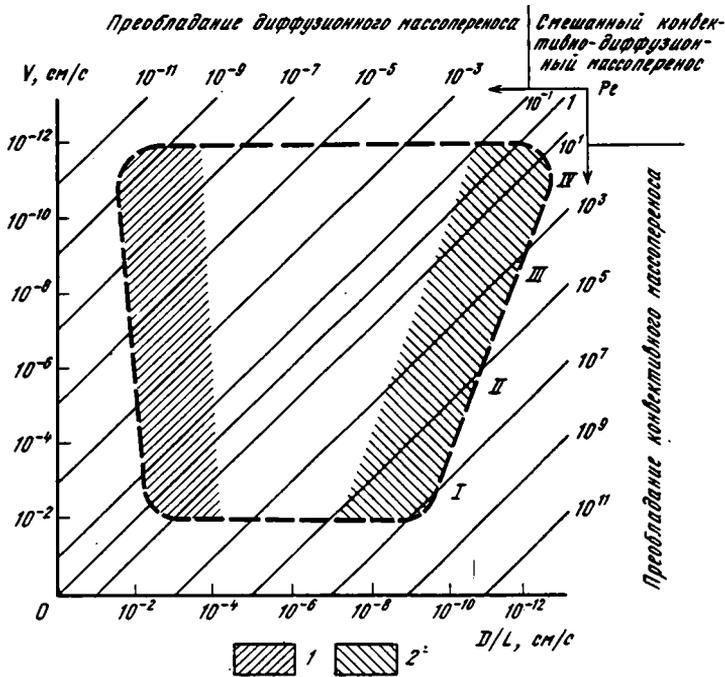


Рис. 9. Схема распределения полей режимов массопереноса для случая, когда линейный размер L соответствует изменению концентрации от C_H до 0

1 — поле массопереноса в пределах межпорового пространства горных пород; 2 — поле массопереноса в пределах геологических структур, соизмеримых с мощностью диффузионной зоны. Гидродинамические зоны: I — активного водообмена, II — сравнительно активного водообмена, III — замедленного водообмена, IV — весьма замедленного водообмена

перенос полностью подавляет диффузию. Эти данные показывают, что выщелачивание глинистых пород может происходить не только диффузионным путем, как это считалось ранее, но также в результате конвективных и диффузионно-конвективных потоков. Наиболее вероятно, что это наблюдается в местах так называемого перетока подземных вод через ослабленные глинистые водоупоры, впервые показанного И.В. Гармоновым, А.В. Ивановым и В.М. Сугробовым [1960] на примере Западно-Сибирского артезианского бассейна.

Более строгое математическое решение подобной задачи дано также В.М. Шестаковым [Бочеввер и др., 1969] и Р. Коллинзом [1964], которые показали, что в реальных природных условиях микродисперсия (т.е. конвективно-диффузионное перераспределение вещества, при расчете которого используется коэффициент продольной фильтрационной диффузии) может играть заметную роль только в зонах затрудненного водообмена.

По мере уменьшения линейных размеров геологических объектов (например, если перейти к рассмотрению зоны диагенеза осадков в таких небольших бассейнах континентов, как озера, время нахождения которых в новых гидродинамических условиях сравнительно невелико, или какой-либо небольшой геологической структуры) роль диффузии начинает возрастать, и уже в зоне замедленного водообмена диффузионный массоперенос приобретает доминирующее значение.

Переходя к рассмотрению массопереноса в пределах порового пространства, можно заключить, что в зоне активного водообмена диффузия может быть соизмерима с конвекцией, а в зоне сравнительно активного водообмена преобладает над конвекцией. Это справедливо для начального момента существования системы. В дальнейшем необходимо вводить поправочный коэффициент, равный $C_H / (C_H - C_K)$, где C_H —

концентрация насыщения для рассматриваемого компонента; C_k – концентрация в противоположной части поры. В результате этого поле, характеризующее тип массопереноса, будет сдвигаться в сторону преобладания конвективного массопереноса, который может играть значительную роль в поровых системах, так как время существования градиента диффузии какого-либо элемента, контролирующего ее в реальных природных условиях, ограничено. Для порового пространства оно, по-видимому, определяется временем выравнивания концентраций какого-либо реакцеспособного соединения или элемента в соседних зернах горных пород, разделенных заполненным водой поровым пространством или растворением одного из зерен.

Рассмотренные выше положения относятся к массопереносу растворенных веществ, происходящему как по направлению движения подземных вод, так и в направлении, нормальном к вектору скорости подземных вод.

В общей схеме, если рассматривать перенос вещества в одномерном потоке при наличии градиента концентрации как по направлению фильтрации, так и перпендикулярно к ней, то естественно, что поток поперечной конвекции будет меньше, чем продольной. В первую очередь это вытекает из соотношения между коэффициентам продольной и поперечной конвективной диффузии. В областях малых скоростей D_L и D_{\perp} будет весьма близки друг к другу. При высоких скоростях движения воды D_L может превышать D_{\perp} в 100 раз и более. Перкинс и Джонсон [Perkins, Johnston, 1963] показали, что при $J_{\text{конв}}/J_{\text{диф}} \leq 1$ поперечная конвективная диффузия контролируется в основном молекулярной диффузией, а при $J_{\text{конв}}/J_{\text{диф}} > 100$ – конвективной. Как отмечает С.И. Смирнов [1971], из приведенных данных следует, что поперечная дисперсия в меньшей степени зависит от скорости фильтрации, чем продольная, и что влияние молекулярной диффузии в этом случае может проявляться при больших скоростях фильтрации, чем в случае перераспределения вещества в направлении фильтрации.

С.И. Смирнов [1979], рассматривая общую схему перераспределения вещества в верхних частях разреза земной коры ниже зоны активного водообмена, отмечает, что вертикальное движение веществ полностью определяется молекулярной диффузией.

Однако наличие мощной однородной среды в реальных природных условиях вряд ли возможно. Более отвечает действительности схема, по которой верхнюю часть земной коры следует рассматривать как постоянное чередование хорошо проницаемых водоносных комплексов и слабопроницаемых глинистых пластов.

В связи с этим В.М. Шестаков предложил следующую схему движения подземных вод, согласно которой миграция потока происходит по более проницаемым пластам и слоям путем конвективного массопереноса, распространяясь в слабопроницаемых слоях в результате поперечной диффузии с коэффициентом, равным коэффициенту поперечной фильтрационной диффузии. В.М. Шестаков предлагает в качестве расчетной рассматривать изолированную двухслойную систему, состоящую из половины песчаного и половины глинистого пласта, пренебрегая вследствие значительного превышения длины потока над мощностью диффузией в хорошо проницаемом пласте.

В реальных природных условиях характер и направление движения растворенных солей в толще глинистых пород, находящихся на значительных глубинах (> 2000 м), будет определяться направлением градиента концентрации. В случае более высокой концентрации пластовых вод диффузионный поток солей направлен в глинистую слабопроницаемую толщу, что приводит к засолению поровых вод. В свою очередь, на участках прогрессирующего выщелачивания горных пород в верхних частях разреза глины, содержащие более минерализованные поровые воды по сравнению с контактирующими водоносными горизонтами, начинают выщелачиваться, причем вынос солей, по-видимому, происходит по механизму конвективной диффузии.

Таким образом, при обсуждении вопроса о механизме перераспределения вещества в земной коре следует рассматривать тип массопереноса для каждого химического элемента или соединения в отдельности, четко выделив конкретные геологические

объекты или системы, находящиеся в определенных гидродинамических условиях, характеризующихся специфическими параметрами среды. При этом нужно исходить из фактического времени реализации условий, необходимых для существования диффузионного или конвективного потоков какого-либо растворенного в подземных водах вещества.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

СТРОЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Химические равновесия в природных водах

Природные водные растворы содержат практически все известные химические элементы, однако их количество в каждом конкретном случае далеко не одинаково. Одни элементы накапливаются в природных водах в очень больших концентрациях, превышающих сотни граммов в литре (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), другие присутствуют в сравнительно малых количествах (около 1 г/л), а третьи — лишь в микроконцентрациях. Это в первую очередь объясняется большой разницей в растворимости отдельных минералов, что зависит от целого ряда факторов: радиусов, составляющих минералы ионов, валентности последних, типа межионной связи. В то же время растворимость тесным образом связана с внешними интенсивными параметрами: температурой и давлением.

Обычно лучше растворимы минералы с ионным типом связи, например сульфаты; сульфиды, характеризующиеся ковалентным типом связи, растворимы значительно хуже. Для минералов с ионным типом связи растворимость растет с увеличением радиуса иона и уменьшением его валентности. Так, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 легко растворимы, а CaSO_4 и CaCO_3 — намного хуже. К.Б. Яцимирский [1951] показал, что ионные соединения тем прочнее, чем меньше разница между радиусами составляющих его ионов. Поэтому, например, Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , имеющие соответственно радиусы 1,29; 1,26 и 1,10 Å, образуют трудно растворимые соединения с SO_4^{2-} , радиус которого равен 2,95 Å, причем наименее растворимы BaSO_4 . В то же время радиус иона Mg^{2+} составляет 0,65 Å и, например, MgSO_4 растворим гораздо лучше.

Произведение растворимости. В общем виде равновесие между жидкой и твердой фазами описывается уравнением $\text{KA}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{K}_{\text{В}}^+ + \text{A}_{\text{В}}^-$, где $\text{KA}_{\text{ТВ}}$ — любое химическое соединение или минерал; $\text{A}_{\text{В}}^-$ и $\text{K}_{\text{В}}^+$ — продукты его растворения. Равновесие этой реакции в соответствии с законом действующих масс имеет вид

$$(M_{\text{K}_{\text{В}}^+} \cdot M_{\text{A}_{\text{В}}^-} / \text{KA}_{\text{ТВ}}) = M_{\text{K}_{\text{В}}^+} \cdot M_{\text{A}_{\text{В}}^-} = L, \quad (1)$$

где M — концентрация ионов в водном растворе ($\text{KA}_{\text{ТВ}} = 1$); L — константа равновесия реакции растворения (произведение растворимости).

Подобные уравнения применимы лишь к идеальным растворам. Для перехода к реальным необходимо оперировать так называемыми термодинамическими концентрациями или активностями (a) данного вещества в растворе, которые учитывают взаимодействие ионов в растворе между собой. Для перехода к ним от фактических аналитических концентраций вводятся коэффициенты активности, имеющие различные значения в зависимости от шкалы концентрации. В качестве последней обычно используются моляльная (M), молярная (C) и молярной доли (N) концентрации, для которых соответствующие активности равны $a_{(M)} = \gamma M$, $a_{(C)} = \gamma C$ и $a_{(N)} = f \cdot N$, где γ , γ

и f — соответственно моляльный, молярный и рациональный коэффициенты активности.

После замены концентраций активностями уравнение (1) приобретает вид

$$L = a_{K_в}^+ \cdot a_{A_в}^- = M_{K_в}^+ \cdot M_{A_в}^- \cdot \gamma_{K_в}^+ \cdot \gamma_{A_в}^-.$$

Константа равновесия реакции растворения (L — произведение растворимости), как и любой реакции, зависит от свободной энергии реакции Гиббса ($\Delta G_{\text{реакц}}^0$), с которой она связана следующей зависимостью:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = RT \ln K_{\text{равн}}, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. Тогда при $289,15^\circ\text{K}$ $\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -1,384 \lg K_{\text{равн}}$.

Константа равновесия характеризует равновесное состояние, возникающие в результате определенной обратимой химической реакции. Ее изменение с температурой имеет прямую пропорциональную связь со свободной энергией образования при этой же температуре, поэтому остановимся только на закономерностях изменения последней.

При постоянном давлении

$$(\Delta G)_T^0 = (\Delta H)_T^0 - T(\Delta S)_T^0,$$

где ΔH и ΔS — соответственно изменения энтальпии и энтропии. Интегрируя (при постоянном давлении) от T_0 до T , получаем

$$(\Delta G)_{T_0}^0 = (\Delta H)_{T_0}^0 - T(\Delta S)_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T (\Delta G)_P^0 dT - T \int_{T_0}^T \frac{(\Delta G)_P^0}{T} dT.$$

В окончательной форме зависимость изменения произведения растворимости с температурой выражается уравнением Ван-Гоффа:

$$d \ln K_{KA} / dT = \Delta H^0 / (RT^2).$$

Изменение свободной энергии образования с переменной давления описывается уравнением

$$(\Delta G)_{T_0}^P = (\Delta G)_{T_0}^0 + P(\Delta V)_{T_0},$$

откуда следует, что если изменение объема во время реакции равно нулю ($\Delta V = 0$), то давление не оказывает никакого влияния на равновесие. Однако в реальных природных условиях взаимодействующие горные породы и подземные воды находятся соответственно под литостатическим и гидростатическим давлением, величины которых обычно не равны.

Если $P_{\text{тв}}$ — литостатическое, $P_{\text{в}}$ — гидростатическое давление, то изменение свободной энтальпии

$$d(\Delta G) = (\Delta V_{\text{тв}})dP_{\text{тв}} + (\Delta V_{\text{в}})dP_{\text{в}},$$

где $(\Delta V_{\text{тв}})$ и $(\Delta V_{\text{в}})$ — изменение объема твердых и жидких фаз. После интегрирования уравнение приобретает вид

$$(\Delta G)_{\text{тв}}^P_{\text{в}} = (\Delta G)_{T_0}^0 + \int_1^{P_{\text{тв}}} (\Delta V_{\text{тв}})dP_{\text{тв}} + \int_1^{P_{\text{в}}} (\Delta V_{\text{в}})dP_{\text{в}}.$$

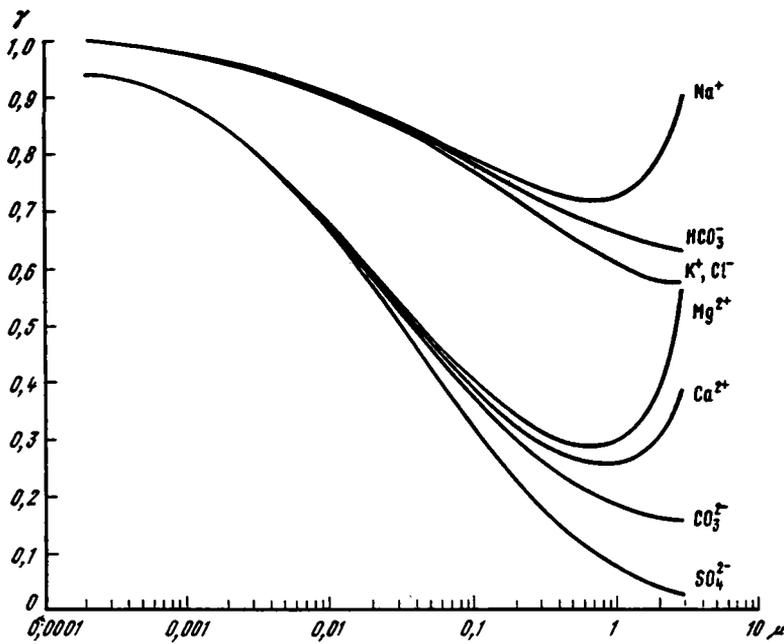


Рис. 10. Зависимость коэффициентов активности индивидуальных ионов от ионной силы раствора

Если $P_{\pm} = \lambda P_{\text{тв}}$ (λ — коэффициент пропорциональности) [Керн, Вайсброт, 1966], то

$$(\Delta G)_{T_0}^0 + \int_0^{P_{\text{тв}}} [(\Delta V_{\text{тв}}) + \lambda(\Delta V_{\pm})] dP_{\pm}.$$

Коэффициент активности. Коэффициенты активности отдельных ионов не могут быть определены непосредственно, и при вычислении произведения активностей какого-либо вещества обычно заменяются так называемым средним коэффициентом активности моли, который находится с ними в следующей зависимости:

$$\gamma_{\pm} = [(\gamma_{+})^{v_{+}}(\gamma_{-})^{v_{-}}]^{1/v_{\pm}},$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности растворенной соли; γ_{+} — коэффициент активности положительного иона; γ_{-} — коэффициент активности отрицательного иона; v_{+} — число молей положительного иона; v_{-} — число молей отрицательного иона; v_{\pm} — общее число молей ионов, образующихся из одного моля соли; $v_{\pm} = v_{+} + v_{-}$. Для характеристики зависимости коэффициента активности от концентрации, особенно в присутствии посторонних электролитов, Льюис и Рендал ввели понятие ионной силы, учитывающей удельное электростатическое взаимодействие разноименных ионов и определяемой на основании данных химического анализа воды.

В молярном выражении концентраций величина ионной силы

$$\mu = \frac{1}{2} \sum M_i \cdot z_i^2.$$

где z_i — заряд ионов.

Зависимость коэффициента активности от ионной силы и конкретных термодинамических условий выражает уравнение Дебая—Хюккеля

$$\ln \gamma_i = -(N_i^2 z_i^2 \chi) / (2DRT) \cdot 1 / (1 + \chi_D^0), \quad (3)$$

Значение констант из уравнения Дебая—Хюккеля (по: [Гаррелс, 1962])

Температура, °С	A	B · 10 ⁻⁸	Температура, °С	A	B · 10 ⁻⁸
0	0,4883	0,3241	35	0,5175	0,3297
5	0,4921	0,3249	40	0,5221	0,3305
10	0,4960	0,3258	45	0,5271	0,9914
15	0,5000	0,3262	50	0,5319	0,3329
20	0,5042	0,3273	55	0,5371	0,3338
25	0,5085	0,3281	60	0,5428	0,3338
30	0,5130	0,3290			

где $\chi = \left(\frac{8\pi N^2 e^2}{1000 D R T} \mu\right)^{1/2}$; e — заряд электрона; D — диэлектрическая постоянная воды; T — температура, °K; N — число Авогадро; R — газовая постоянная; \hat{a} — средний эффективный диаметр ионов.

После подстановки постоянных при переходе к десятичным логарифмам уравнение (3) приобретает вид, известный как уравнение Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -(Az^2)/(1 + \hat{a}B\sqrt{\mu}). \quad (4)$$

где A и B — коэффициенты, значения которых, по данным Р. Гаррелса [1962], приведены в табл. 17.

Из-за существенного влияния ионов друг на друга при увеличении концентрации раствора, а также так называемого высаливающего эффекта применение уравнения (4) ограничено минерализацией порядка 10^{-15} г/л.

Для более концентрированных растворов в уравнении Дебая—Хюккеля Бернстедом были внесены поправки, учитывающие обуславливающую эффект высаливания ориентировку молекул растворителя вокруг растворенных ионов, после чего уравнение (5) приобрело вид

$$\lg \gamma_{\pm} = - (Az^2 z \sqrt{\mu}) / (1 + \hat{a}B\sqrt{\mu}) + C\mu.$$

Величина C в этом уравнении определяется исключительно на основании эмпирических данных. На рис. 10 приведены кривые изменения величины коэффициентов активности от ионной силы в интервале от 0,0001 до 5, рассчитанные по результатам экспериментальных работ.

Определение величин произведений растворимости и коэффициентов активностей дает возможность рассчитать наличие или отсутствие равновесия между твердой фазой и природными водными растворами. Если $a_{K^+} \cdot a_{A^-} \geq KA$, то система $KA + H_2O$ находится в равновесии или пересыщена в какой-то степени рассматриваемым соединением. При наличии определенных условий это соединение может выпасть из раствора. Если $a_{K^+} \cdot a_{A^-} < KA$, то система $KA + H_2O$ неравновесна и будет происходить переход химических элементов из твердой в жидкую фазу.

Электрохимические состояния природных вод

Наиболее широко распространенными анионами в природных водах являются Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^- , OH^- и некоторые другие. Образуемые ими с положительно

заряженными ионами соединения, выпадающие в твердой фазе, обладают далеко не одинаковой растворимостью. Наиболее хорошо растворимы хлориды (за исключением $AgCl$). Большинство сульфатов также имеют высокую растворимость. Однако некоторые из них, как, например, широко распространенные $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, сравнительно малорастворимы. Еще меньшей растворимостью обладает ббльшая

часть карбонатов, сульфатов и гидроксидов металлов. Поэтому содержание ионов CO_3^{2-} , OH^- и S^{2-} в природных водах является важнейшим фактором, лимитирующим накопление большинства химических элементов, образующих положительно заряженные ионы. В свою очередь, концентрация CO_3^{2-} , OH^- и S^{2-} в природных водах зависит от целого ряда условий, изменение которых может создавать как благоприятную, так и запрещающую обстановку для миграции этих ионов.

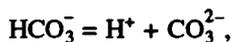
Концентрация водородных ионов. В результате диссоциации воды по схеме $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ образуются ионы H^+ и OH^- . Их концентрация определяется из закона действия масс уравнением

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = K_w, \quad (5)$$

При 25°C $K_w = 10^{-14}$, т.е. при диссоциации чистой воды в 1 л будет находиться 10^{-7} грамм-ионов H^+ и 10^{-7} грамм-ионов OH^- (соответственно 10^{-7} и $1,7 \cdot 10^{-6}$ г/л).

В химических анализах концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе описывается показателями pH ($\text{pH} = -\lg \text{H}^+$), изменение величины которого, как уже было показано выше, зависит от целого ряда факторов и в первую очередь от реакций между горными породами и природными водами, т.е. от процесса гидролиза и характера взаимодействия между водой и растворенной в ней углекислотой. Поэтому вопросы концентрации ионов OH^- и CO_3^{2-} в природных водах взаимосвязаны, и их необходимо рассматривать совместно.

В результате растворения CO_2 в воде возникают следующие реакции:



которые описываются уравнениями констант устойчивости

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{P_{\text{CO}_{2\text{газ}}}} = K_{\text{CO}_2},$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*},$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^* = K_{\text{HCO}_3^-}^*.$$

Поскольку в этих уравнениях фигурирует и ион H^+ , то устойчивость системы описывается также уравнением (5).

Рассмотрение процессов взаимодействия воды с горными породами и растворенными газами, а также характера изменения величины pH различных типов природных вод позволило нам вслед за Я.Б. Смирновым [1965] выделить следующие pH-задающие системы [Зверев и др., 1974].

Кислотная система с $\text{pH} < 2$. В водах с таким значением pH обычно присутствуют свободные кислоты, чаще всего серная кислота. Подобные условия могут возникать лишь на отдельных локальных участках, свойственных вулканическим районам и зоне окисления сульфидных месторождений.

Гидролизная система с рН от 2 до 5. Как уже было сказано выше, к этому приводит гидролиз минералов, представляющих собой соль, образованную катионами слабых оснований и анионами сильных кислот. Примером таких вод могут служить термы вулканических районов, воды зоны окисления, а также рассолы Иркутского амфитеатра и Таджикской депрессии.

Буферная система с рН от 5 до 8,5. Величины рН в этих водах обуславливаются рассмотренным выше карбонатным равновесием. Подобными значениями рН характеризуется большинство природных вод. При этом воды, находящиеся в постоянном контакте с атмосферой, стремятся в кислую сторону, а контактирующие с карбонатами — в щелочную.

Гидролизная система с рН от 8,5 до 12,5. В этих водах рН обуславливается гидролизом минералов, содержащих соли сильных оснований и слабых кислот. Большею частью это воды, взаимодействующие с изверженными магматическими горными породами.

Я.Б. Смирнов выделяет также теоретически возможную щелочную систему с рН > 12,5. Однако подобная вода в природных условиях не встречена.

Возможность переноса гидроксидов металлов в ионной форме в зависимости от рН водного раствора определяется из следующей зависимости:

$$L_{M(\text{OH})_n} = a_M \cdot a_{(\text{OH})}^n.$$

Из этого уравнения следует, что

$$a_M = M(\text{OH})_n \cdot a_{\text{H}}^n.$$

Например, $L_{\text{Fe}(\text{OH})_4} = 4,5 \cdot 10^{-40}$, отсюда, по М.Ф. Стацуку [1968]:

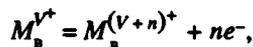
$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{a_{(\text{OH})}^3} = 4,5 \cdot 10^2 a_{(\text{H}^+)}^3,$$

или $\lg a_{\text{Fe}^{3+}} = 2,65 - 3\text{pH}$.

Таким образом, величина рН является важнейшим показателем, определяющим концентрации ионов OH^- и CO_3^{2-} , которые, в свою очередь, контролируют присутствие в растворе большинства химических элементов. Сравнительно большие количества металлов могут присутствовать в природных водах лишь при рН меньше 3—4, когда вследствие невысоких концентраций OH^- создаются условия для их накопления в растворе.

Величина рН влияет также на значения окислительно-восстановительного потенциала, который определяет присутствие в растворе элементов с переменной валентностью.

Окислительно-восстановительный потенциал. Реакция между разновалентными ионами какого-либо элемента может быть выражена в общем виде формулой



где $M_{\text{B}}^{V^+}$ — восстановленная и $M_{\text{B}}^{(V+n)^+}$ — окисленная формы элементов с переменной валентностью [Гаррелс, 1962].

Иными словами, процесс окисления—восстановления — это процесс, сопровождающийся передачей электронов от восстановленной формы к окисленной. Константа устойчивости этой реакции

$$K_{\text{окисл.-вос}} = (a_{M^{(n+1)^+}} \cdot e) / a_{M^{n^+}}$$

Соотношение между активностями ионов для подобных реакций зависит и от электростатического состояния системы, поэтому

$$a_{M^{(n+1)^+}} / a_{M^{n^+}} = K_{\text{окисл.-вос}} e,$$

где e — величина заряда.

Таким образом

$$\ln K_{\text{окисл.-вос}} = \ln a_{M^{(n+1)^+}} / a_{M^{n^+}} + \ln e,$$

и, исходя из уравнения (4), получаем что

$$-\Delta G^\circ M^{(n+1)^+} / M^{n^+} = RT \ln a_{M^{(n+1)^+}} / a_{M^{n^+}} + RT \ln e.$$

Поскольку изменение стандартной энергии представляет собой работу, совершаемую при переходе из стандартного состояния в равновесное и обусловливаемую электростатическими особенностями системы, то посредством ряда преобразований, учитывая, что работа электрического тока определяется произведением разности потенциала на количество переходного электричества, можно получить

$$E_1 - E_2 = (RT)/nF \ln e + (RT)/nF \ln a_{M^{(n+1)^+}} / a_{M^{n^+}}.$$

Принимая, что $(E_1 - E_2) = Eh$ — потенциал полуэлемента, измеряемый относительно стандартного водородного электрода имеем

$$\frac{RT}{nF} \ln e = E^0,$$

(n — число электронов, E^0 — стандартный потенциал полуэлемента, т.е. напряжение полуэлемента, когда активность всех компонентов равна 1), получаем, что

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{(n+1)^+}}}{a_{M^{n^+}}},$$

или

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл.форма}}}{a_{\text{вос.форма}}}. \quad (6)$$

Для системы $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ уравнение (6) приобретает вид

$$Eh = E^0 + 0,059 \lg (a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}).$$

Поскольку содержание иона Fe^{3+} вследствие образования гидроксидов определяется величиной рН, то

$$Eh = E^0 + 0,157 + 0,177 \text{pH} - 0,0059 \lg a_{Fe^{3+}}.$$

Таким образом, при определенных значениях активности ионов Eh является только показателем концентрации водородных ионов рН.

Величина окислительно-восстановительного потенциала, являясь интенсивным параметром, характеризует только потенциал по отношению к нормальному водородному электроду. В этом случае, когда $Eh = 0$, это не означает, что происходит стабилизация окислительных и восстановительных процессов, а только показывает, что данная система имеет такой же потенциал, как и нормальный водородный электрод.

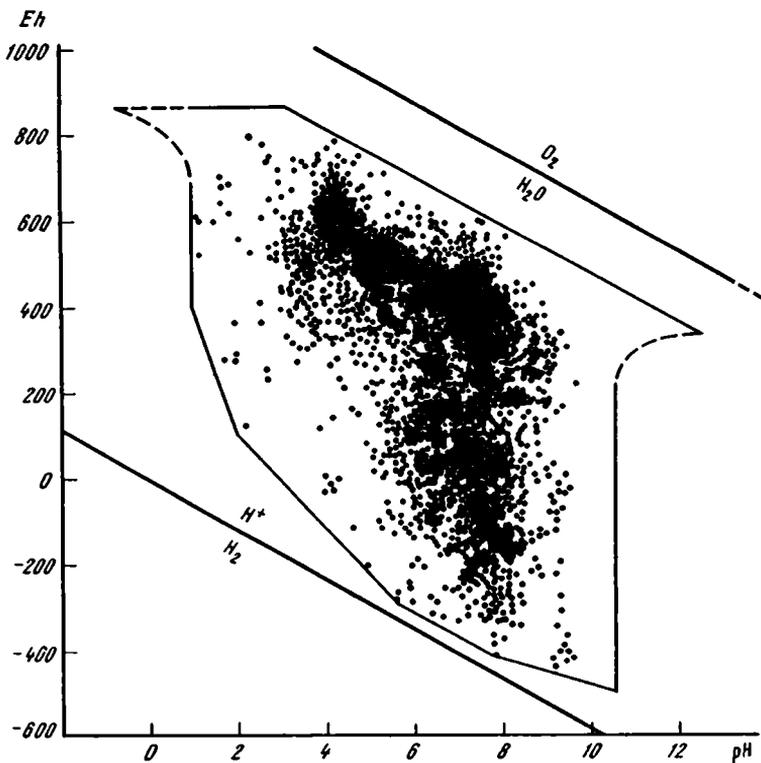


Рис. 11. Распределение значений Eh и pH в природных водных средах (по: [Басс-Беккинг и др., 1963])

Положительные значения Eh означают, что рассматриваемая система является более окисленной по сравнению со стандартной водородной системой, а отрицательные значения Eh указывают, что данная система является восстановленной по сравнению со стандартной водородной системой.

Каждая пара ионов с нормальной валентностью имеет свою "нейтральную" точку, определяемую потенциалом E^0 , т.е. при этом потенциале активность окисленной формы равна активности восстановленной формы.

Причины, способствующие созданию окислительно-восстановительного потенциала, очень сложны и пока не раскрыты в полной мере. В природной среде существуют процессы, подготавливающие условия для создания того или иного окислительно-восстановительного потенциала. К ним относятся биологические процессы и образование соединений, благодаря которым устанавливается тот или иной окислительно-восстановительный потенциал. В основном это химические элементы с переменной валентностью, причем потенциалзадающей является максимально заряженная система. Под этим понимается случай, когда окисленная и восстановленная форма какой-либо пары находятся в системе примерно в одинаковых концентрациях и эта пара доминирует над остальными.

Наиболее характерными потенциалзадающими системами являются $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + 4\text{H}^+ + 4e$ и $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$, которые определяют пределы существования воды, а также $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$; $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 2e$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2e$.

При этом, если первая из систем может создавать весь диапазон значений Eh, то две последние стремятся к созданию Eh в окислительных и восстановительных средах. Природным водам свойствен широкий диапазон значений окислительно-восстановительного потенциала, который может изменяться от + 1000 мВ в перегретых водах

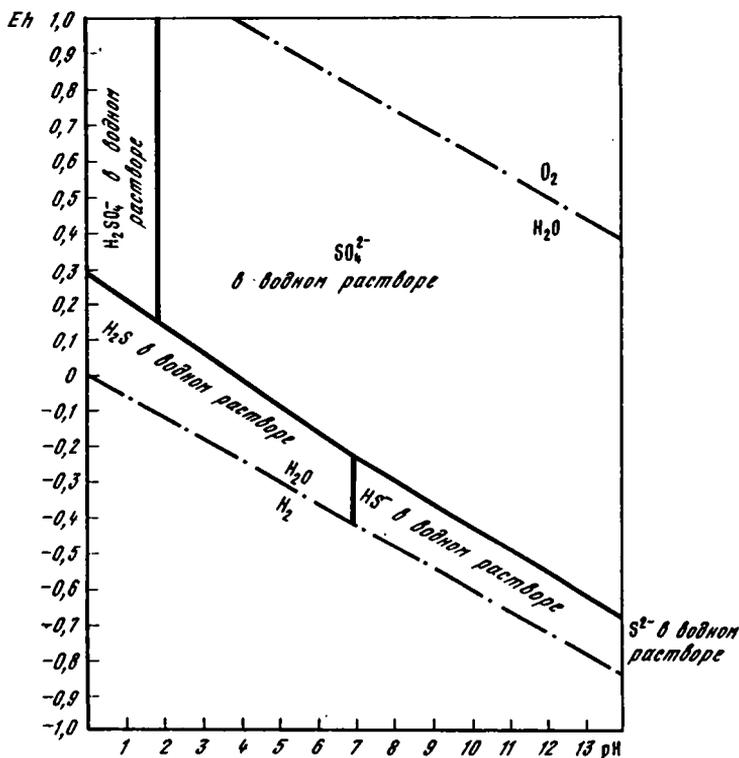


Рис. 12. Диаграмма устойчивости серосодержащих соединений в воде (по: [Гаррелс, 1962])

областей современного вулканизма до -350 мВ в сероводородных горячих водах глубоких зон земной коры. А.В. Щербаков [1956, 1968] выделяет три основных типа геохимических обстановок в природных водах.

Окислительную — характеризуемую значениями $Eh > + (100 - 150)$ мВ, присутствием свободного кислорода, а также целого ряда элементов в высшей форме своей валентности (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , U^{6+} , Sr^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}).

Переходную окислительно-восстановительную — определяемую величинами $Eh + 100 - 0$ мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода. В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов.

Восстановительную — характеризуемую значениями $Eh < 0$. В подземных водах присутствуют металлы низких степеней валентности Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+} , а также сероводород.

Как уже было сказано, величины Eh и pH взаимосвязаны, поэтому большое значение имеют предложенные Пурбе и введенные в практику геохимических исследований Р.М. Гаррелсом [1962] диаграммы в координатах $Eh-pH$.

Л.Г.М. Баас-Беккингем, А.Р. Капланом и Д. Муром [1963] были в свое время обработаны результаты тысяч совместных определений величин Eh и pH в природных водах, сведенные в обобщающей диаграмме (рис. 11). Потенциал водной среды, под которым авторы понимают амплитуду потенциала протонного и электронного состояния, определяется главным образом окислением—восстановлением в системе железо—сера, изменениями в равновесии угольная кислота—гидрокарбонат—карбонат и гидролизом сульфатов железа. В основной части эти изменения биогенные, но значительную роль играют также и геохимические реакции, как, например, первая

стадия окисления пирита и т.д. В качестве примера рассмотрим диаграмму устойчивости серосодержащих компонентов (рис. 12). Главными серосодержащими компонентами являются SO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2S , HS^- , S^{2-} , S^0 . В кислой восстановительной среде

устойчивым серосодержащим компонентом является H_2S , диссоциирующий на HS^- и S^{2-} . Константы диссоциации этих ионов в соответствии с законом действия масс описываются уравнениями

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{H}_2\text{S}} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_{\text{HS}^-}$$

Поскольку в последнее уравнение входит ион водорода, то при увеличении его концентрации в растворе, т.е. с ростом pH накапливаются ионы HS^- и S^{2-} .

Окисление H_2S , HS^- и S^{2-} , по Р.М. Гаррелсу [1962], выражается следующими реакциями:



Все эти уравнения, так же как и уравнение



показывают реакции перехода от одного поля преобладания серосодержащего соединения к другому, так как при равенстве активностей его граница будет зависеть только от величины Eh и pH.

Соотношения, показанные на рис. 12, не зависят от валового содержания серы, а характеризуют только те условия, в которых отношения серосодержащих компонентов равно 1. Рассматривая насыщенность природных вод каким-либо соединением, следует исходить из предположения, что активность иона в пределах поля его преобладания будет равна суммарной активности растворенной серы. По мнению ряда исследователей [Стапук, 1968; Заводнов, 1965], реакция (7) не является обратимой и окислительно-восстановительный потенциал сероводородных вод определяется системой $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^0 + 2\text{e}^-$.

Изучение окислительно-восстановительного потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов с переменной валентностью в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов. Произведения растворимости сульфидов металлов в водных растворах очень малы, следовательно, при наличии в растворе даже ничтожных количеств иона S^{2-} будет происходить их переход в твердую фазу. Носителями металлов в растворе при наличии серосодержащих компонентов могут быть различные сравнительно устойчивые гидросульфидные комплексные ионы.

При изучении процессов формирования природных вод, а также их взаимодействия с другими фазами земной коры необходимо правильное представление о строении природных водных растворов и формах нахождения в них растворенных соединений. Решение этого вопроса стало возможным после введения в практику геохимических исследований термодинамического моделирования.

Что же представляют собой природные водные растворы? Как показали работы Р. Робинсона и Р. Стокса [1963], Н.А. Измайлова [1966] и многих последующих исследователей, реально существующими кинетическими единицами в растворе являются: молекулы растворителя, сольватированные и несольватированные ионы, электростатические ассоциированные ионы, молекулы с ковалентными связями, комплексные ионы, а также комплексные соединения с органическими и неорганическими аддентами.

Кинетические частицы, присутствующие в растворе. Чтобы иметь возможность понять процессы, происходящие внутри природных водных растворов, и количественно охарактеризовать все находящиеся в них кинетические единицы, необходимо рассмотреть механизмы возникновения и особенности каждой из них.

Помимо собственно молекул H_2O , чистая вода содержит также незначительные количества ионов водорода и гидроксида, которые образуются при слабой диссоциации молекул воды $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, о чем говорилось выше. Это подтверждается их небольшой электропроводностью, составляющей, по Кольраушу и Хейдвиллу, при $18^\circ C$ $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$. Концентрация ионов водорода и гидроксида в чистой воде при $18^\circ C$ равняется $0,8 \cdot 10^{-7}$, а при $25^\circ C$ — $1,1 \cdot 10^{-7}$ г-экв.

Наиболее распространенной формой существования растворенного вещества в водных растворах являются ионы, образующиеся в результате диссоциации электролитов. Обычно по степени диссоциации различали так называемые слабые, которые диссоциируют неполностью, и сильные электролиты. Как отметили Н.А. Измайлов [1966], Р. Робинсон и Р. Стокс [1963], эти понятия изжили себя, и сейчас и те и другие следует рассматривать с единой точки зрения. Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным предельным случаем диссоциации электролитов с высоким значением константы диссоциации.

Р. Робинсон и Р. Стокс [1963] предложили термины "ассоциированные" и "неассоциированные" электролиты. Под неассоциированными они понимают электролиты, существующие в растворе в виде простых катионов и анионов. Наиболее простым электролитом этого типа является водный раствор хлористого натрия — широко распространенного в природе соединения. К ассоциированным отнесены водные растворы, в которых растворенное вещество существует как в виде недиссоциированных молекул, так и в виде ионов. К этому классу, в частности, принадлежат все кислоты, так как при достаточно высоких концентрациях молекулярная форма несомненно существует в их растворах. Соотношение между количеством недиссоциированных молекул и ионов определяется хорошо известными константами диссоциации. Необходимо установить, что представляет собой кинетическая частица — ион. Важно знать, является ли она собственно ионом или перемещается с достаточно прочно связанными с ней молекулами воды — сольватной или гидратной оболочками. В теории растворов эта проблема обсуждается уже несколько десятков лет, но окончательно так и не решена.

Первоначально под явлением сольватации понимали такой процесс, когда в растворе ионы движутся вместе с некоторой частью растворителя, вступившего с ними во взаимодействие. Теперь этим явлением объясняют всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе. Различают первичную и вторичную сольватацию. Первичная сольватация — это связывание ионом молекул воды в первичной или внутренней сфере; число связанных молекул соответствует их максимальному координационному числу. Значения координационных чисел для

одноатомных ионов в разбавленных водных растворах при 25°C [Самойлов, 1957] следующие:

Ион	Координацион- ное число	Ион	Координацион- ное число	Ион	Координацион- ное число
Li ⁺	3,8	Cl ⁻	4,4	Mg ²⁺	3,8
Na ⁺	3,7	Br ⁻	4,8	Ca ²⁺	4,0
K ⁺	3,8	I ⁻	5,3	Sr ²⁺	4,4
Pb ⁺	3,8	Be ²⁺	3,3	Ba ²⁺	4,8
Cs ⁺	3,5				

Вторичная сольватация представляет собой взаимодействие гидратированного иона с молекулами растворителя с образованием группы диполей воды, менее прочно закрепленных, во внешних положениях.

Необходимо отметить, что находящиеся в растворах ионы не только гидратируются, но и изменяют рассмотренную выше структуру окружающих их молекул воды. Это, в частности, выражается в том, что коэффициент самодиффузии воды в растворах солей выше, чем в чистой воде. Влияние ионов на структуру воды различно и зависит как от концентрации, так и от их размеров и способности к гидратации. По мере увеличения концентрации раствора структура жидкой воды все более разрушается и при концентрации, когда число молей воды, приходящихся на один моль соли, становится равным сумме координационных чисел гидратации ионов, в какой-то степени начинает приближаться к структуре твердых кристаллогидратов. Эта граница, определенная как граница полной сольватации [Мищенко, Полторацкий, 1968], служит рубежом между разбавленными и концентрированными растворами. Сольватация ионов является одной из причин так называемого высаливания, заключающегося в уменьшении растворимости электролита при достижении необходимой концентрации, так как связывание определенного числа молекул растворителя постепенно приводит к уменьшению числа свободных молекул в растворе.

Взаимодействие воды с растворяемым веществом при постоянных давлении и температуре сопровождается изменением энтальпии:

$$\Delta H = H - (n_1 N_1 + n_2 N_2),$$

где H — полная энтальпия образовавшегося раствора; H_1 и H_2 — энтальпия одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом виде; n_1 и n_2 — число молей растворителя и растворяемого вещества в растворе соответственно.

Полное изменение при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения, обозначаемой ΔH_M :

$$[H - (n_1 N_1 + n_2 N_2)]/n_2 = \Delta H/n_2 = \Delta H_M = \Delta H/M \cdot 1000/(n_1 M_1^0),$$

где M_1^0 — молекулярный вес растворенного вещества.

Интегральная теплота растворения зависит от концентрации. Вследствие этого при концентрировании и разведении раствора также наблюдается тепловой эффект, отвечающий изменению энтальпии раствора с изменением концентрации:

$$\Delta H_{M_1}^{M_2} = \Delta H_{M_2} - \Delta H_{M_1},$$

где $\Delta H_{M_1}^{M_2}$ — теплота разведения или концентрирования от концентрации M_1 до концентрации M_2 ; ΔH_{M_1} и ΔH_{M_2} — интегральная теплота растворения при соответствующих концентрациях.

Появление в воде ионов, с одной стороны, оказывает на ее структуру разрушающее действие, вызванное несовпадением размеров иона и молекул воды и частичным изменением ориентации последних, а с другой стороны, присутствие ионов вызывает упорядочивающий эффект в окружающем расположении молекул, усиливая их водородные связи. При этом одни ионы обладают большим разрушительным, а другие — организующим эффектом.

О.Я. Самойловым [1957] развита гипотеза, в которой он рассматривает гидратацию не как связывание ионами определенное число молекул воды, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды. По его представлениям, свойства водных растворов определяются не полными энергиями взаимодействия частиц, а только изменением энергии на малых расстояниях вблизи частиц, на некоторой характеристической длине, равной примерно $0,8 \text{ \AA}$. При этом на свойствах растворов сильнее сказывается то взаимодействие, энергия которого резко падает на указанном расстоянии. Из взаимодействий, осуществляющихся в водных растворах электролитов, наиболее резко уменьшается с увеличением расстояния между частицами энергия взаимодействия молекулы воды. Именно поэтому структура воды имеет большое значение для свойств водных растворов, и в частности для свойств природных вод. С указанным обстоятельством связаны также большая роль трансляционного движения частиц растворов и, в частности, ближайших к ионам молекул воды.

Присутствие в воде ионов уже само по себе меняет величину энергии активации, влияя на скачки молекул воды и их частоту. Одни ионы — Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ и в меньшей степени SO_4^{2-} — ослабляют трансляционное движение находящихся в их полях молекул воды, другие K^+ , Pb^+ , Cl^- , Br^- , I^- — усиливают его. В первом случае обмен ближайших к ионам молекул затруднен (ионы имеют так называемую положительную гидратацию), а во втором — молекулы воды раствора вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде; это явление названо отрицательной гидратацией.

Процесс гидратации, по О.Я. Самойлову, может быть охарактеризован несколькими показателями. Один из них — ΔE — величина, показывающая изменение под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды. Другим показателем может быть отношение τ_1/τ , где τ_1 — среднее время, в течение которого одна молекула воды, окруженная другими, пребывает в положении равновесия; τ — среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к нему положении равновесия. Количественную характеристику гидратации дает плотность расположения молекул в первом координационном слое ионов ρ' , которую сравнивают с соответствующей величиной для молекул в чистой воде. Наконец, для выявления положительной или отрицательной гидратации ионов можно использовать данные о структурном изменении энтропии воды. Появление в воде тех или иных ионов влечет за собой различное изменение ее энтропии (ΔS_n). При этом знак изменения энтропии будет зависеть от того, вызывают ли ионы эффект упорядочения или разупорядочения структуры воды.

Растворяющая способность водного раствора тем больше, чем сильнее ближняя гидратация ионов растворяемого электролита. Ионы, усиливающие трансляционное движение ближайших к ним молекул воды, разрушают структуру раствора, а ионы, ослабляющие трансляционное движение ближайших к ним молекул воды, стабилизируют структуру раствора. Таким образом, стабилизация структуры водного раствора приводит к ослаблению гидратации растворимой соли, а разрыхление структуры — к усилению гидратации.

Установление понятия отрицательной гидратации, по мнению О.Я. Самойлова, приводит к необходимости отказаться от представления о связывании молекул воды ионами. По мнению других исследователей, отказ от сложившихся представлений о том, что ион окружен облаком из молекул растворителя, движущихся вместе с ним, кажется преждевременным. Вместе с тем не вызывает сомнения, что существует

постоянный обмен молекул воды между гидратными оболочками ионов и соседними агрегатами молекул.

В процессе самодиффузии в водных растворах часты случаи близкого перехода противоположно заряженных ионов. Энергия электростатического взаимодействия таких ионов может значительно превосходить их тепловую энергию, и они образуют в растворе новую частицу, которая обладает достаточной устойчивостью, чтобы не разрушаться вследствие соударения с молекулами растворителя в течение достаточно длительного времени. Подобные кинетические частицы — ионные пары или ионные двойники — сильно отличаются от молекул. В симметричных электролитах ионные пары не несут электрического заряда. С термодинамической точки зрения эффект их присутствия в растворе сводится к удалению из раствора определенного числа ионов. В несимметричных электролитах при образовании ионных пар возникают новые ионы, обладающие определенным зарядом. В этом случае возможна дальнейшая ассоциация, которая приводит к образованию нейтральных ассоциатов.

Помимо нейтральных пар, в водных растворах возможно также образование тройных ионных ассоциатов типа (+ - +) или (- + -), а также еще более сложных агрегатов типа квадруполов (+ - + -).

Сила взаимодействия между ионами и ионным двойником по сравнению с силой взаимодействия двух ионов ослабляется отталкиванием между собой одноименных ионов, поэтому ассоциация в ионные тройники происходит труднее, чем ассоциация в двойники. Образование ионных тройников наблюдается только в очень концентрированных растворах. Образование ионных двойников и тройников хорошо иллюстрируется электропроводностью раствора, которая при переходе от разбавленных растворов к концентрированным падает. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации раствора происходит образование электронеutralных ионных пар, а количество ионов, от которых зависит электропроводность, уменьшается. При некоторой высокой концентрации в растворе начинают возникать ионные тройники и электропроводность вновь несколько возрастает. Эта картина подтверждается не только данными об электропроводности. Криоскопические измерения показывают, что истинная концентрация частиц в растворе в 4—6, а иногда и 10 раз меньше, чем аналитическая, что говорит об очень высокой степени ассоциации ионов.

Как уже было сказано, диссоциацию любых электролитов следует рассматривать с единой точки зрения, как процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий. Общая схема диссоциации электролитов дана Н.А. Измайловым [1966].

Вещество КА взаимодействует с растворителем по схеме



В результате дальнейшей сольватации вновь образованный продукт диссоциирует на ионы:

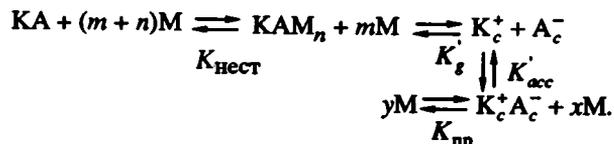


Наряду с образованием неионизированных продуктов возможна и ассоциация ионов в ионные двойники:



Общая схема равновесий, устанавливающихся в растворах электролитов, учитывая возможность непосредственного превращения продукта присоединения KAM_n ,

в ионный ассоциат $K_c^+ A_c^-$ запишется в виде



при $x + y = m$.

Поскольку к равновесиям в водных растворах применим закон действия масс, то все они контролируются соответствующими константами равновесия. Константа нестойкости первого равновесия (8) равна

$$K_{\text{нест}} = (a_{KA}^* \cdot a_{M^n}^*) / a_{KAM_n}^*,$$

где индекс * при a показывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору вещества KA в растворителе M . В разбавленных растворах активность растворителя $a^*M = \text{const}$. Внося a_m^* в константу, получаем, что $K_{\text{нест}}^* = a_{KA}^* / a_{KAM_n}^*$.

Константа второго (9) равновесия — $K_D = (a_{K_c}^* \cdot a_{A_c^-}^*) / a_{KAM_n}^*$,

третьего (10) — $K_{\text{acc}} = (a_{K_c^{-1}}^* \cdot a_{\text{acc}}^*) / a_{KA_c}$,

и, наконец, константа равновесия превращения неионизированного продукта в ионную пару (K_{np}) по схеме $KAM_n = K_c^+M_c + A_c^-M_c$ будет

$$K_{\text{np}} = (a_{K_c}^* + a_{A_c^-}^*) / a_{KAM_n}^*.$$

Последняя константа связана с константой диссоциации продукта K_g и константой ассоциации K_{acc} зависимостью $K_g = K_{\text{acc}} \cdot K_{\text{np}}$.

Таким образом, имеется теоретическая возможность подойти к изучению действительного состава природных водных растворов. В первую очередь мы можем оценить количество присутствующих в растворе соединений. К сожалению, о процессе гидратации пока мы можем судить лишь качественно, указывая на возможность связывания того или иного числа молекул растворителя.

Комплексообразование в растворах. Для миграции металлов и редких элементов наибольшее значение в природных водных растворах имеют их комплексные соединения. Следует отметить, что понятия комплексных соединений и ионных ассоциаций иногда совпадают. Так, Ф. и Х. Россотти [1965] под комплексными соединениями понимают форму, образованную ассоциацией двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. В отличие от ионных ассоциаций комплексообразование в растворах не ограничивается соединением двух противоположно заряженных ионов. Протон, катион металла или любая другая положительно заряженная частица могут взаимодействовать с донором электронов, причем последний может быть заряженным отрицательно, быть электронейтральным или даже заряженным положительно. Строго говоря, рассмотренные выше ионные ассоциации являются частным случаем комплексообразования.

Существующие в растворе две формы A и B могут взаимодействовать, образуя один комплекс или более вида B_qA_p , где $q \geq 1$, $p \geq 0$; хотя B , A и B_qA_p обычно гидратированы, число ассоциированных молекул растворителя в данном случае в формулу не входит. В формуле комплекса не учитывается характер взаимодействия молекул: внутри- и внешнесферное. Символом AB может быть обозначен комплекс, в котором происходит внутрисферное взаимодействие между A и B , или ионная пара. В последнем случае внутренние координационные сферы заполнены молекулами воды и происходит только внешнесферное взаимодействие. Подавляющее большинство комплексов является мооядерным ($q = 1$ и $p = n$). B -ион или молекула описывается как центральная группа системы, а A - представляет собой адденд либо лиганд.

Мономерные комплексы в водных растворах имеют следующие основные типы: кислоты Бренстеда, в которых нейтральная или анионная центральная группа

ассоциирует с водородным ионом; комплексы металлов, где центральный ион металла координируется с одним или несколькими нейтральными или анионными лигандами, и комплексы, в которых центральное ядро группы состоит из сложного недиссоциированного катиона, содержащего ион металла типа UO_2^{2+} , VO_2^{2+} , VO_2^+ и т.д.

Адденд в зависимости от числа атомов, с которыми он координируется, может быть моно-, би- или полидентантным. Примером монодентантного адденда является галогенный ион и аммиак. Максимальное число аддендов, которое может координироваться с центральным ионом металла, равно его максимальному координационному числу. Би- или полидентантные адденды могут соединяться с ионом металла, образуя хелатный комплекс, имеющий большую устойчивость в водных растворах. В хелатных системах максимальное число аддендов составляет половину максимального координационного числа металла.

Реакция образования комплексного соединения BA может быть представлена уравнением $B + nA = BA_n$.

Основой для термодинамического изучения комплексообразования в растворах является предположение о наличии химического равновесия между комплексами и ионами в растворе. Поэтому количественно устойчивость комплекса выражена константой закона действия масс, отвечающей реакции образования или диссоциации комплекса: $K_{уст} = BA/(B_n \cdot A_n)$.

Величина этой константы устойчивости является количественной мерой тенденции к комплексообразованию или прочности комплекса. В большинстве случаев процессы образования или распада комплексной частицы имеют более сложный характер и происходят ступенчато: $B + A = BA$, $BA + A = BA_2 \dots$ и $BA_{i+1} + A = BA_i$.

Образование отдельных ступеней комплексов выражается соответственно индивидуальными константами образования: $K_1 = (BA)/((B) \cdot (A))$, $K_2 = (BA_2)/((BA) \cdot (A)) \dots$ и $K_i = (BA_i)/((BA_{i-1}) \cdot (A))$.

Эти величины связаны с суммарной константой образования уравнением $K = K_1 + K_2 + \dots + K_i$, в котором, как правило, наибольшее значение имеет первая константа устойчивости, а каждая новая ступень характеризуется все более низкими значениями K .

Изменение свободной энергии образования (ΔG) связано с соответствующей константой равновесия уравнением (2). В соответствии с этим устойчивость комплекса в растворе определяется как природой центрального атома, так и адденда. Наиболее вероятными характеристиками центрального атома, определяющими устойчивость комплексного соединения, являются его размеры, электронная структура и степень окисления. Стабильность комплекса с одноатомным аддендом зависит от таких же характеристик адденда. В тех случаях, когда в виде центрального иона или адденда выступают многоатомные соединения, устойчивость связи в значительной мере зависит от природы атомов, через которые осуществляется связь между центральным ионом и аддендом.

Как показали К.Б. Яцимирский и В.П. Васильев [1959], существует некоторое оптимальное соотношение размеров реагирующих частиц, при котором комплекс имеет наибольшую устойчивость. Например, катионы и ионы металлов небольшого радиуса образуют наиболее устойчивые соединения с небольшими анионами. К.Б. Яцимирский [1951] указывал на наличие связи между стабильностью комплексных соединений и положением элементов, образующих центральный ион, в периодической системе Д.И. Менделеева. В частности, он отметил, что максимальной способностью к комплексообразованию обладают элементы VIII группы, а минимальной — нулевой, а также примакающих к ней главных подгрупп I и VII групп.

На устойчивость комплексных соединений влияет число координационных мест, занимаемых одним из аддендов. Чем оно больше, тем более прочен комплекс.

На основании данных об изменении стандартной энтропии образования катионов и

анионов в водных растворах с увеличением температуры Г.К. Хелгесон [1967] пришел к выводу, что многие компоненты при повышении температуры становятся более устойчивыми. Следовательно, высокотемпературные растворы ассоциированы в значительно большей степени, чем растворы в стандартных условиях, которые практически совпадают с поверхностными. Естественно, что эта закономерность не распространяется на металлорганические комплексы, в которых органический адденд имеет тенденцию к разрушению при высоких температурах. В области жидкой фазы воды изменение давления мало влияет на устойчивость комплексов, и лишь в надкритических условиях и газообразующей фазе изменение объема может оказать существенное влияние.

Первое детальное исследование роли комплексообразования в переносе микрокомпонентов в природных водах было выполнено Хелгесоном [1967], изучившим равновесие в системе $PbS-NaCl-HCl-H_2O$ при повышенных температурах. Он показал, что полученные значения растворимости свинца в виде образующихся комплексных соединений вполне достаточны для формирования гидротермальных месторождений галенита. В то же время Хелгесон отметил и значительную сложность определения действующих форм нахождения элементов в природных водах.

Среди анионов, которые встречаются в природных водах, наиболее существенную роль в комплексообразовании в качестве аддендов играют ионы SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , HSO_4^- , HS^- , S^{2-} , OH^- , а также комплексы CrO_4 , MoO_4^{2-} , WO_4 и др.

Следует отметить, что большинство анионов образуют комплексы не со всеми металлами. Так, хлоридные комплексы большинства металлов при низких температурах мало устойчивы и в миграции вещества роли не играют. Исключение составляют хлоридные комплексы Au^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} . В то же время в гидротермальных условиях образование хлоридных комплексов имеет огромное значение и играет существенную роль при образовании гидротермальных рудных месторождений.

Особое место среди комплексных соединений занимают комплексы металлов с органическими аддендами. Как показали С.М. Манская и Т.В. Дроздова [1964], уран, германий, ванадий, молибден, медь и некоторые другие элементы образуют довольно прочные растворимые комплексы с органикой; эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах.

Особенно важное значение этот процесс имеет в зоне гипергенеза во влажном умеренном климате с мощным развитием растительности и почвенного покрова. Наибольшую роль в миграции химических элементов играют почвенные кислоты: гуминовые (в щелочной среде) и особенно хорошо растворимые фульвокислоты. Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные, отличающиеся высоким содержанием (52—62%) углерода соединения, состоящие из органических ядер и азотсодержащих групп в углекислых формах или в виде периферических цепочек. Фульвокислоты — это группа высокомолекулярных соединений типа окскарбонатных кислот, отличающихся меньшим (44—49%) по сравнению с гуминовыми кислотами содержанием углерода. Гуминовые и фульвокислоты не содержатся в живых организмах и тканях. Они являются продуктом распада и обмена растений, животных и микроорганизмов.

Достаточно высокой способностью к комплексообразованию отличаются аминокислоты, образующиеся при распаде белков. Происходящий ступенчато, этот процесс первоначально приводит к образованию аминокислот, а затем аминных, карбоксильных, гидроксильных, сульфогидроксильных, сульфидных и других более простых групп, которые, в свою очередь, являются весьма значительными комплексообразователями.

Большинство органических комплексов образуются по хелатному циклу и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа,

алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому металлоорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния, в то время как при отсутствии органических соединений большинство металлов не были бы в такой степени подвижны. Особенно важно это для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

Устойчивость металлоорганических комплексов определяется устойчивостью органических аддендов, которая весьма мала и зависит от целого ряда факторов, в первую очередь от температуры природных вод и содержания в них кислорода.

Термодинамическое моделирование гидрогеохимических процессов. В последние годы активно развивается термодинамическое моделирование физико-химических процессов в природных водах, в основе которого лежат законы равновесной термодинамики.

В результате его применения в настоящее время решается широкий круг гидрогеологических задач [Крайнов и др., 1988]:

расчет равновесного распределения форм миграции элементов в различных гидрогеохимических средах;

оценка степени насыщенности природных вод относительно характерных минералов;

определение устойчивости минеральных ассоциаций, равновесных, с изменяемой гидрогеохимической средой;

моделирование природных процессов в системе вода—порода.

Основой термодинамического моделирования гидрогеохимических процессов является предположение о существовании в природных системах частичного или локального равновесия. Первое означает, что в неравновесной в целом гидрогеохимической системе могут существовать химические равновесия для отдельных реакций. Локальное равновесие подразумевает, что в целом неравновесную гидрогеохимическую систему можно разделить в пространстве на ряд участков, где в определенное время существуют условия химического равновесия. Между собой они находятся в неравновесном состоянии, обеспечивая также неравновесность крупных гидрогеохимических систем.

Рассматриваются [Там же] два типа гидрогеохимических систем: гомогенные с взаимодействием между различными компонентами воды и гетерогенные — для систем типа вода—порода и т.п.

Гомогенные системы — это обычные природные растворы, оторванные от вмещающей их гетерогенной системы. Подобной задачей является определение форм нахождения химических элементов в природном растворе известного состава в конкретных *РТ*-условиях.

Гетерогенные системы — это более приближенные к действительности природные водные растворы, контактирующие с вмещающими породами и газовой фазой. Взаимодействие в подобных системах формирует химический состав природных вод.

Термодинамическое моделирование, исходя из процессов частичного и локального равновесия, состоит в том, что состояние системы описывается через ряд последовательных равновесных состояний.

По своей сути гидрогеохимические задачи подразделяются на две группы, связанные с расчетом равновесного состава и с моделированием необратимой эволюции системы.

Для расчета равновесного состава в настоящее время используют два подхода: метод констант реакции и метод минимизации свободной энергии системы. Первый более простой и требует для своей реализации применения более простых ЭВМ. В настоящее время существует ряд программ, основанных на том принципе. Это WATEQ, WATEQF, WATEQZ, SOLMINEQ, MIF [Там же] и др.

Программ, основанных на методе минимизации свободной энергии системы, значительно меньше: это GIBBS [Шваров, 1988] и СЕЛЕКТ [Карпов, 1981].

Более сложна необратимая эволюция системы. Здесь наибольшее развитие получил метод степени протекания реакции (ξ -метод), предложенный Г. Хелгесоном [Helgeson, 1969] и развитый И.К. Карповым [1981], Б. Фрицем [Frits, 1975] и др.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Взаимодействие подземных вод с горными породами имеет весьма сложный многоступенчатый характер и может быть рассмотрено с разных точек зрения. Менялось оно и в ходе эволюции земной коры. На ранних этапах развития последней горные породы были представлены магматическими разностями, вследствие чего подземные воды имели специфический характер, присущий, по-видимому, современным вулканическим областям. В дальнейшем, по мере накопления осадочных толщ и формирования метаморфических горных пород, процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз становились все более многообразными и примерно в начале палеозоя приобрели современный характер.

Можно смело утверждать, что большинство процессов, связанных с выветриванием горных пород, седиментацией и преобразованием осадочных пород в ходе литогенеза и метаморфизма, – это целая серия реакций, происходящих с участием воды [Гинзбург, 1963; Страхов, 1963; Коржинский, 1969; Тимофеев, Щербаков, 1972].

Физическое взаимодействие на границе раздела фаз

Порода–вода. При взаимодействии горных пород и минералов с природными водами в первую очередь следует выделить физические процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз. Их интенсивность определяется главным образом величиной поверхностной энергии минералов и горных пород, которая является функцией удельной поверхности, и эта величина тем больше, чем дисперсность частиц породы выше. Но величина свободной поверхностной энергии определяется как количеством активных центров, так и их энергетическими характеристиками (валентностью, ионным радиусом и др.). Слов воды на границе раздела твердой и жидкой фаз находятся под ориентирующим, электростатическим взаимодействием ионов, слагающих минерал, и в какой-то мере отличаются по структуре от воды в объеме.

Вероятно, структура граничного слоя воды зависит от состава твердой фазы, например на каолините и на монтмориллоните [Хорн, 1972] она различна, причем на первом связана прочнее.

На поверхности минералов вода удерживается не только физическими ван-дер-ваальсовскими силами, теплота адсорбции которых довольно мала (около 10 ккал), но и в процессе хемсорбции, в результате которой образуется мономолекулярный слой с большими значениями теплоты адсорбции (до 100 ккал), удаляемый, например, на каолините при 425°C. Наиболее прочно сорбированные на силикатах молекулы воды удерживаются поверхностными гидроксильными группами твердой фазы. Кроме этого, в зону влияния поверхностных сил входит также слой структурно-упорядоченной воды. По мере удаления от границы раздела ориентирующее воздействие адсорбционных центров ослабляется и вода стремится по своей структуре к воде в объеме.

Таким образом, устанавливается определенная зависимость интенсивности взаимодействия природных вод с горными породами от дисперсности среды: чем больше поверхностная энергия породы, тем большую роль приобретают электрохимические явления, повышающие эффективность взаимодействия. Этим в первую очередь

алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому металлорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния, в то время как при отсутствии органических соединений большинство металлов не были бы в такой степени подвижны. Особенно важно это для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

Устойчивость металлорганических комплексов определяется устойчивостью органических аддендов, которая весьма мала и зависит от целого ряда факторов, в первую очередь от температуры природных вод и содержания в них кислорода.

Термодинамическое моделирование гидрогеохимических процессов. В последние годы активно развивается термодинамическое моделирование физико-химических процессов в природных водах, в основе которого лежат законы равновесной термодинамики.

В результате его применения в настоящее время решается широкий круг гидрогеологических задач [Крайнов и др., 1988]:

расчет равновесного распределения форм миграции элементов в различных гидрогеохимических средах;

оценка степени насыщенности природных вод относительно характерных минералов;

определение устойчивости минеральных ассоциаций, равновесных, с изменяемой гидрогеохимической средой;

моделирование природных процессов в системе вода—порода.

Основой термодинамического моделирования гидрогеохимических процессов является представление о существовании в природных системах частичного или локального равновесия. Первое означает, что в неравновесной в целом гидрогеохимической системе могут существовать химические равновесия для отдельных реакций. Локальное равновесие подразумевает, что в целом неравновесную гидрогеохимическую систему можно разделить в пространстве на ряд участков, где в определенное время существуют условия химического равновесия. Между собой они находятся в неравновесном состоянии, обеспечивая также неравновесность крупных гидрогеохимических систем.

Рассматриваются [Там же] два типа гидрогеохимических систем: гомогенные с взаимодействием между различными компонентами воды и гетерогенные — для систем типа вода—порода и т.п.

Гомогенные системы — это обычные природные растворы, оторванные от вмещающей их гетерогенной системы. Подобной задачей является определение форм нахождения химических элементов в природном растворе известного состава в конкретных *P-T*-условиях.

Гетерогенные системы — это более приближенные к действительности природные водные растворы, контактирующие с вмещающими породами и газовой фазой. Взаимодействие в подобных системах формирует химический состав природных вод.

Термодинамическое моделирование, исходя из процессов частичного и локального равновесия, состоит в том, что состояние системы описывается через ряд последовательных равновесных состояний.

По своей сути гидрогеохимические задачи подразделяются на две группы, связанные с расчетом равновесного состава и с моделированием необратимой эволюции системы.

Для расчета равновесного состава в настоящее время используют два подхода: метод констант реакции и метод минимизации свободной энергии системы. Первый более простой и требует для своей реализации применения более простых ЭВМ. В настоящее время существует ряд программ, основанных на том принципе. Это WATEQ, WATEQF, WATEQZ, SOLMINEQ, MIF [Там же] и др.

Программ, основанных на методе минимизации свободной энергии системы, значительно меньше: это GIBBS [Шваров, 1988] и СЕЛЕКТ [Карпов, 1981].

Более сложна необратимая эволюция системы. Здесь наибольшее развитие получил метод степени протекания реакции (ξ -метод), предложенный Г. Хелгесоном [Helgeson, 1969] и развитый И.К. Карповым [1981], Б. Фрицем [Frits, 1975] и др.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Взаимодействие подземных вод с горными породами имеет весьма сложный многоступенчатый характер и может быть рассмотрено с разных точек зрения. Менялось оно и в ходе эволюции земной коры. На ранних этапах развития последней горные породы были представлены магматическими разностями, вследствие чего подземные воды имели специфический характер, присущий, по-видимому, современным вулканическим областям. В дальнейшем, по мере накопления осадочных толщ и формирования метаморфических горных пород, процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз становились все более многообразными и примерно в начале палеозоя приобрели современный характер.

Можно смело утверждать, что большинство процессов, связанных с выветриванием горных пород, седиментацией и преобразованием осадочных пород в ходе литогенеза и метаморфизма, – это целая серия реакций, происходящих с участием воды [Гинзбург, 1963; Страхов, 1963; Коржинский, 1969; Тимофеев, Щербаков, 1972].

Физическое взаимодействие на границе раздела фаз

Порода–вода. При взаимодействии горных пород и минералов с природными водами в первую очередь следует выделить физические процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз. Их интенсивность определяется главным образом величиной поверхностной энергии минералов и горных пород, которая является функцией удельной поверхности, и эта величина тем больше, чем дисперсность частиц породы выше. Но величина свободной поверхностной энергии определяется как количеством активных центров, так и их энергетическими характеристиками (валентностью, ионным радиусом и др.). Слои воды на границе раздела твердой и жидкой фаз находятся под ориентирующим, электростатическим взаимодействием ионов, слагающих минерал, и в какой-то мере отличаются по структуре от воды в объеме.

Вероятно, структура граничного слоя воды зависит от состава твердой фазы, например на каолините и на монтмориллоните [Хорн, 1972] она различна, причем на первом связана прочнее.

На поверхности минералов вода удерживается не только физическими ван-дер-ваальсовскими силами, теплота адсорбции которых довольно мала (около 10 ккал), но и в процессе хемсорбции, в результате которой образуется мономолекулярный слой с большими значениями теплоты адсорбции (до 100 ккал), удаляемый, например, на каолините при 425°C. Наиболее прочно сорбированные на силикатах молекулы воды удерживаются поверхностными гидроксильными группами твердой фазы. Кроме этого, в зону влияния поверхностных сил входит также слой структурно-упорядоченной воды. По мере удаления от границы раздела ориентирующее воздействие адсорбционных центров ослабляется и вода стремится по своей структуре к воде в объеме.

Таким образом, устанавливается определенная зависимость интенсивности взаимодействия природных вод с горными породами от дисперсности среды: чем больше поверхностная энергия породы, тем большую роль приобретают электрохимические явления, повышающие эффективность взаимодействия. Этим в первую очередь

объясняется тот факт, что наиболее интенсивно подвержены химическому выветриванию средне- и тонкодисперсные породы, а обломочные и грубодисперсные более устойчивы к нему.

Рассмотренные положения справедливы при стандартных условиях. В действительности же подземные воды находятся в определенных термодинамических условиях, характеризующихся, как известно, увеличением температуры и давления с глубиной.

С возрастанием температуры время нахождения молекул воды в состоянии равновесия вблизи твердого тела постепенно приближается к таковому в свободной воде. Следовательно, в соответствии с этим будет происходить постепенное снижение поверхностной активности более дисперсных образований, т.е. электрохимические взаимодействия между водой и тонкодисперсными породами с ростом температуры утрачивают силу, и выше некоторой температуры будет преобладать химическое взаимодействие.

Такой температурой будет, видимо, температура полного перехода физически связанных вод в свободное подвижное состояние. Ориентировочно ее можно определить в 250–300°C для дисперсных пород и около 100°C – для грубообломочных.

Влияние давления на характер взаимодействия между горными породами и подземными водами намного меньше, чем наблюдается в случае изменения температуры. В первую очередь оно сказывается на физическом уплотнении самой породы, приводящем к уменьшению пористости, проницаемости, диаметра пор и соответственно к уменьшению ее поверхностной энергии. В то же время для перехода прочно связанных вод в свободное состояние давление не является ведущим фактором. Как показали экспериментальные работы, даже при давлении 10 000 кг/см² часть прочно связанной воды остается в породе.

Существует мнение [Ильин и др., 1974], что связанная вода неакцеспособна и замедляет течение химических реакций. По-видимому, проблема сложнее, так как большинство данных [Файф и др., 1962] показывает, что поверхностные пленки на минералах имеют большую подвижность и что они являются хорошим растворителем.

Особенно актуальна эта проблема для глубоких зон земной коры (зон метазенеза и метаморфизма), где поверхностные пленки на минералах являются основным проводником химических элементов между соседними зернами горной породы или частями отдельных зерен.

Порода–раствор. Рассмотренные выше процессы возникают между горной породой и собственно водой. В реальных природных условиях одновременно происходит и взаимодействие между находящимися в природных водах различными растворенными соединениями и горными породами.

Наибольшее значение имеют процессы поглощения – сорбции вещества горными породами из природных водных растворов. Различают абсорбцию и адсорбцию. Абсорбция – процесс поглощения вещества всем объемом твердого тела; при адсорбции концентрирование происходит только на его поверхности.

Адсорбция возникает в результате поверхностных явлений, имеющихся на границе раздела фаз. Силы притяжения, действующие на частицу (молекулу, ион), находящуюся на поверхности твердого тела, значительно отличаются от сил в объеме, где они компенсируются со всех сторон другими частицами. На поверхности они не скомпенсированы и их равнодействующая направлена перпендикулярно поверхности внутрь [Голубев, Гарибянц, 1968]. Из-за этого поверхность получает возможность притягивать и удерживать частицы вещества из растворов. Количественно адсорбция зависит от площади поверхности раздела: чем больше площадь поверхности, тем большее количество вещества поглощается.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбента с поглощенными частицами выделяют физическую и химическую адсорбцию. При последней между твердым веществом и поглощаемыми частицами происходят химические реакции, в результате которых возникает новое соединение.

При физической адсорбции совершается только физическое поглощение частиц на поверхности, причем этот процесс, подобно рассмотренному ниже растворению, протекает в двух взаимно противоположных направлениях (сорбция и десорбция).

Когда количество сорбирующих и десорбирующих частиц в единицу времени становится равным, между породой и водным раствором устанавливается подвижное, динамическое равновесие.

Адсорбцию из водных растворов в зависимости от характеристики процесса можно подразделить на молекулярную адсорбцию неэлектролитов и адсорбцию электролитов.

В случае адсорбции из растворов неэлектролитов происходит сорбирование по меньшей мере двух соединений: собственно молекул растворителя – воды, которое рассмотрено выше, и молекул растворенного вещества. Поскольку радиус и масса молекул растворенного вещества обычно больше соответствующих параметров молекул воды, то первые обладают большей сорбционной способностью и вытесняют последние.

Поверхности горных пород, как правило, заряжены; например, большинство глинистых пород имеет отрицательный заряд.

Вследствие электростатического притяжения подобные поверхности адсорбируют противоположно заряженные ионы. В то же время ионы, имеющие тот же заряд, что и поверхность пород, в силу тех же причин занимают место, примыкающее к первому адсорбционному слою. В результате образуется неподвижный двойной электрический слой, состоящий из внутренней потенциалзадающей части и внешнего компенсирующего слоя. К двойному электрическому слою примыкает подвижный внешний диффузионный компенсирующий слой, в котором обмен частиц с находящимися в растворе ионами протекает значительно интенсивнее.

Активность адсорбции электролитов зависит от заряда иона. Чем больше заряд иона, тем интенсивнее он адсорбируется из водного раствора. Однозарядные ионы, имеющие больший радиус, обладают наибольшей способностью к адсорбции. Ионы, адсорбированные на поверхности при помещении в раствор другого электролита, получают возможность самопроизвольно обмениваться с ионами, находящимися в растворе. Интенсивность обмена обычно определяется законом действующих масс и в общем виде зависит как от свойств кристаллической фазы и раствора, так и от внешних условий (в первую очередь от температуры). Ионообменными свойствами обладает большое число важных породообразующих минералов, например цеолиты, полевые шпаты, фельдшпатоиды, слюды, глинистые минералы и некоторые другие алюмосиликаты [Челищев, 1973]. Ионообменные минералы, как правило, проявляют неодинаковую избирательность по отношению к ионам различных элементов, что позволяет рассматривать ионный обмен как весьма важный фактор разделения при геохимической дифференциации элементов.

Основы кинетики процессов сорбции и ионного обмена подробно рассмотрены В.С. Голубевым и А.А. Гарибянцем [1968]. Кинетика адсорбции и обменных реакций, как и любых гетерогенных процессов, определяется скоростью наиболее медленно идущей части – отвода продуктов реакции от поверхности раздела фаз. Находящиеся в двойном электрическом слое ионы металлов могут, по-видимому, в какой-то степени оказывать влияние на особенности синтеза глинистых минералов, приводя к тем или иным пока еще точно не изученным изменениям идеальной кристаллической решетки.

Физико-химическое взаимодействие минералов с природными водами

Более сложный характер имеет физико-химическое и химическое взаимодействие, которое может быть подразделено на три самостоятельных процесса: гидратация, конгруэнтное и инконгруэнтное растворение.

Гидратация. Процесс гидратации заключается во вхождении молекул воды в струк-

туру минералов в виде координационно связанных молекул (минералы типа гипса) или не связанных с решеткой молекул (цеолиты). На долю воды приходится значительная часть объема минерала. Как отметил А.А. Маракушев [1968], при гидратации происходит перестройка кристаллической структуры минерала, направленная в сторону ее уплотнения, и вследствие этого – возрастание объема минералов, обусловленное связыванием в минералах воды, которое в значительной мере компенсируется уменьшением объема за счет перестройки кристаллической структуры минерала. Объемный эффект гидратации поэтому может быть отрицательным, близким к нулю и положительным. Наибольшим объемным эффектом (до 20–30 см³ на моль H₂O) обладают реакции цеолитизации.

Поглощение воды цеолитами связано со свойствами их кристаллической решетки. В их структуре аллюминиевые и кремниевые тетраэдры образуют рыхлый каркас с каналами, достигающими нескольких ангстрем в поперечнике. Эти каналы обеспечивают легкую доступность молекул воды во внутренние участки структуры.

Вхождение воды в состав цеолитных минералов в первую очередь связано с увеличением гидростатического давления, вывод ее обуславливается увеличением температуры до 400°C. И вообще, как хорошо известно, практически все метаморфические реакции представляют собой целую серию взаимодействий между водой и горными породами в меняющихся термодинамических условиях [Маракушев, 1968; Файф и др., 1962].

Одной из наиболее простых гидратирующих систем является пара гипс–ангидрит. Особенности гидратации–дегидратации сульфата кальция весьма подробно описаны нами ранее [Зверев и др., 1974]. Отметим только, что гипсы и ангидриты в природных условиях довольно четко гипсометрически локализованы: основные массы ангидрита приурочены к участкам, находящимся на глубине более 460 м от дневной поверхности, а гипсы – к верхним частям разреза.

Таким образом, процессы, возникающие на границе раздела горных пород и подземных вод, приводят во многих случаях к проникновению молекул воды в кристаллическую решетку минералов. В результате при определенных термодинамических параметрах образуются новые минералы и может произойти полное замещение прежних горных пород новыми.

Особо следует остановиться на глинистых минералах, ряд которых содержит межслоевую воду (сметиты, вермикулиты, галлуазиты). Ее удаление, как сказано выше, так же как и для других групп минералов, связано с повышением температуры. Наиболее важна дегидратация монтмориллонита, приводящая к образованию гидрослюда на глубинах более 2000–3000 м.

Растворение. Важнейший тип химического взаимодействия воды и горной породы – процесс растворения, при котором вещество пород полностью переходит в растворенное состояние. Растворимость большого числа природных минералов в воде связана с аномальными особенностями воды, полярной природой ее молекул, способностью воды к образованию тетраэдрической координированной структуры, от чего зависит ее высокая диэлектрическая постоянная. Процесс растворения твердых кристаллических веществ в общем виде состоит в разрушении кристаллической решетки в результате электростатического и теплового воздействия молекул воды на ионы, связанные в ней силами электростатического притяжения; причем энергия растворения равна разности между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации.

При взаимодействии твердого вещества с водой наблюдаются два одновременно протекающих процесса: переход ионов из твердого состояния в раствор и обратно. В зависимости от преобладания того или иного процесса происходит растворение или кристаллизация. Когда скорости обоих процессов выравниваются, наступает равновесие и растворение практически прекращается.

Закономерности и сущность процесса, в результате которого растворенное вещество переходит из жидкой фазы в структуру минерала, изучены пока недостаточно. По-видимому, он состоит из ряда последовательных стадий, включающих разрыв и перестройку связей, изменение симметрии и т.д. [Смит, 1968]. Предполагается, что скорость перехода является функцией степени перенасыщения в растворе и концентрации насыщения в первом слое на границе с кристаллом. Кристаллизация тесным образом связана с механизмом поступления вещества к поверхности; она наиболее активно происходит в местах с наиболее высокими значениями поверхностной энергии. Обычно они приурочены к выступам поверхности, снижаясь на ребрах и достигая минимальных значений на гранях.

Степень пересыщенности в значительной мере определяет механизм и тип кристаллизации. При максимальных значениях пересыщения образуются игольчатые формы, при более низких – ступенчатые. Минимальные степени пересыщения способствуют образованию наиболее правильных и больших кристаллов. В насыщенном равновесном растворе кристаллизация прекращается.

В недонасыщенных или агрессивных растворах процессы перераспределения вещества между раствором и минералом идут в обратном направлении, но следует отметить, что растворение не является негативной копией кристаллизации. Характер растворения во многом связан с распределением свободной энергии поверхностного слоя минерала. В общем виде чем выше свободная энергия на поверхности минерала, тем более растворим и реакцеспособен кристалл в этом месте. Обычно это участки дислокаций, где при взаимодействии кристалла с раствором образуются конечные ямки травления [Там же]. При высоких значениях агрессивности раствора удаление вещества контролируется конечными скоростями диффузии растворимых компонентов. В результате углы растворяются быстрее, чем ребра, а ребра быстрее, чем грани. Кристалл при растворении стремится принять форму сферы или эллипсоида.

Поскольку мелкие частицы имеют очень большую поверхность, свободная энергия поверхности вносит большой вклад в общую свободную энергию частиц. Следует отметить, что поверхностная свободная энергия в водных системах всегда положительна. Небольшие частицы всегда менее устойчивы и более растворимы, чем крупные.

В основе равновесия между твердым веществом и раствором лежит закон равновесия Гиббса, согласно которому равновесие наступает, когда химический потенциал вещества в растворе μ^L становится равным химическому потенциалу вещества в твердой фазе μ^S , т.е.

$$\mu_A^S = \mu_A^L = \mu_A^0 + RT \ln X_A,$$

где μ_A^0 – стандартный химический потенциал вещества в растворе; R – газовая постоянная; T – температура, $^{\circ}\text{K}$; X_A – мольная доля вещества A в растворе.

В неравновесной системе компонент из фазы, в которой его химический потенциал больше, будет самопроизвольно переходить в фазу, в которой последний меньше, т.е. с термодинамической точки зрения процесс растворения возможен тогда, когда $\mu_A^S > \mu_A^L$.

Основными хорошо растворимыми порообразующими минералами являются кальцит, доломит, гипс, ангидрит и галит. Растворимость кальцита, входящего в состав известняков, мергелей, мела, мрамора и т.п., составляет в дистиллированной воде 0,013 г/л, а в природных водах в зависимости от давления CO_2 достигает первых сотен миллиграммов на 1 л. Растворимость гипса изменяется от 2,1 г/л в маломинерализованных водах до 7,3 г/л в растворах NaCl . Наибольшей растворимостью обладает галит – до 318 г/л.

Сложнее происходит растворение кварца. Как отмечает Б.М. Мицюк [1974],

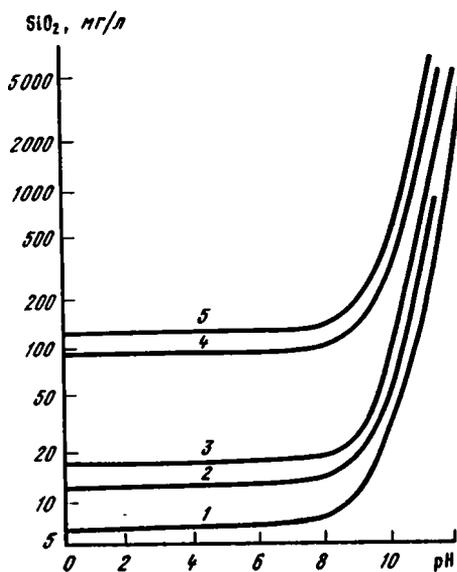


Рис. 13. Изменение растворимости различных форм кремнезема в воде в зависимости от pH при нормальных условиях (по: [Мицюк, 1974])

1 — кварц; 2 — кристобалит; 3 — тридимит; 4 — кварцевое стекло; 5 — аморфный кремнезем

химическое взаимодействие на границе раздела кремнезем–вода приводит к тому, что в начале происходит гидратация поверхности кремнезема, а затем ее медленное растворение. Лимитирующая стадия растворения кремнезема — скорость расщепления Si–O–Si связи. Экспериментальными работами установлено, что процесс растворения кремнезема является каталитическим и ускоряется в нейтральной и щелочной областях.

Предельная равновесная растворимость аморфного кремнезема при температуре 25°C составляет 110–120 мг/л. Растворяясь в воде, кремневая кислота образует истинный раствор во всей области концентраций, не превышающих этого значения. Увеличение

растворимости кремнезема может происходить в щелочной среде при pH = 8–9. Особенно значительно на растворимость кремнезема влияет температура, с ростом которой она линейно увеличивается и достигает 400 мг/л при 100°C.

Растворимость кварца и других кристаллических модификаций кремнезема менее изучена. Экспериментальные исследования Р. Фурнье [Fournier, 1960] и других исследователей дали 6–11 мг/л при 25°C.

Таким образом, наблюдается различие в растворимости аморфного и кристаллических кремнезема (рис. 13), что связано, очевидно, с высокой степенью упорядоченности структуры и с качественно другим типом связи в кристаллических формах. Но при повышении температуры и увеличении pH среды больше 8 равновесная растворимость всех форм кремнезема возрастает.

Иноконгруэнтное растворение. Значительно более сложно, чем конгруэнтное растворение, протекает процесс иноконгруэнтного растворения широко распространенных в природе силикатов и алюмосиликатов.

Природные воды, помимо молекул H₂O, содержат также ионы H⁺ и OH⁻, образующиеся в результате диссоциации воды. Концентрация этих ионов, как было сказано выше, определяется из закона действия масс. Обладая определенным электростатическим зарядом, ионы гидроксида, и особенно водорода, активно взаимодействуют с поверхностными зонами частиц горных пород.

Первый этап реакций взаимодействия природных вод с алюмосиликатами, и прежде всего с полевыми шпатами и плагноклазами, в условиях, близких к поверхностным, в основном заключается в вытеснении ионом H⁺ водного раствора катионов металла (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) из кристаллической решетки минералов. Атомы металлов [Frederickson, 1951], находящиеся на поверхности раздела между водным раствором и невыветрелым силикатом, вследствие разности его химических потенциалов в жидкой и твердой фазах переходят с поверхности кристаллической решетки в раствор. Образующиеся при этом пустоты в кристаллической решетке минерала занимают ионы водорода, сохраняя электронейтральность кристаллической структуры. В то же время размеры ионов водорода столь ничтожно малы, что в кристаллической решетке образуются так называемые дыры, которые служат путями выноса находящихся в более глубоких слоях ионов металла. Последние диффундируют в эти пустоты и в конечном итоге переходят в жидкую фазу.

Остаточная структура минерала, состоящая из тетраэдров с кремнием и алюминием и "дыр", занятых ионами водорода, менее прочна, чем первоначальная, и постепенно разрушается под влиянием избыточного напряжения; тетраэдры или их группы освобождаются и затем очень медленно переходят в раствор, образуя в дальнейшем обогащенный алюминием вторичный материал.

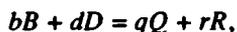
Направленность процессов взаимодействия воды и породы

Для того чтобы судить о направленности процессов взаимодействия между жидкой и твердой фазами и определить наиболее вероятные продукты этого преобразования, используются методы термодинамического анализа. Подобный подход к изучению физико-химической эволюции природных систем исходит из принципа локальных равновесий, выдвинутого Д.С. Коржинским [1969]. Из этого принципа следует, что необратимый в целом процесс природного минералообразования можно разбить на ряд элементарных в пространстве и времени этапов, для которых выполняются условия термодинамического равновесия. Принцип локального равновесия предполагает, что только на отдельных участках в отдельные периоды развития процесса устанавливается равновесное состояние в системе вода-порода. Принцип локального или мозаичного равновесия Д.С. Коржинского сделал возможным количественное описание гидротермального метасоматоза. В гипергенных условиях применение его ограничивают кинетические факторы. Здесь применение термодинамических методов упрощается при использовании принципа парциального или частичного равновесия [Barton et al., 1963]. В основе этого принципа лежит устанавливаемое экспериментально последовательное выпадение из раствора вторичных твердых фаз и связанное с этим изменяющееся равновесие воды с осаждающимися минералами в условиях в целом неравновесной системы.

Справедливость этих принципов показана также Р. Гаррелсом и Ч. Крайстом [1968], В.А. Жариковым [1976], И.К. Карповым, А.И. Киселевым и Ф.А. Летниковым [1976], С.А. Кашиком и И.К. Карповым [1978], Г. Хелгесоном [Helgeson, 1968, 1969], Т. Пачесом [Paces, 1972], И. Тарди [Tardy, 1971] и другими исследователями путем проверки теоретических моделей на конкретных природных объектах. Ими установлено, что методы равновесной термодинамики дают возможность изучать пути необратимой эволюции природного минералообразования даже для таких неравновесных процессов, как химическое выветривание и гипергенез.

Взаимодействие между горными породами и природными водами, к равновесию с гидрогеохимической средой которых направлено изменение минерального вещества, можно рассматривать как отдельные химические реакции. Начальными продуктами этих реакций являются какие-либо определенные минералы и вода, конечными – минералы, возникающие как продукт изменения первых, и ионы и нейтральные молекулы, перешедшие в результате взаимодействия в жидкую фазу, или, если начальное минеральное вещество полностью перешло в водный раствор, только последние.

В общем виде любая реакция взаимодействия может быть выражена следующим схематическим уравнением:



b , d , q , и r – стехиометрические коэффициенты исходных веществ (B и D) и продуктов реакции (Q и R). Как хорошо известно, исходя из закона действующих масс и переходя к концентрациям (C), а от них через коэффициент активности (γ) к активностям реагирующих веществ ($a = \gamma C$), следует, что термодинамическая константа равновесия подобной реакции выражается уравнением

$$(a_Q^q \cdot a_R^r) / (a_B^b \cdot a_D^d) = K^0.$$

Энергетически каждая реакция определяется суммой свободных энергий образования продуктов реакций в их свободном состоянии ($\Delta G^\circ_{\text{прод. реакц}}$) минус сумма свободных энергий образования исходных веществ в их свободном состоянии ($\Delta G^\circ_{\text{исход. вещ}}$), т.е.

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = \Delta G^\circ_{\text{прод. реакц}} - \Delta G^\circ_{\text{исход. вещ}} \quad (11)$$

Свободная энергия реакции в стандартном состоянии ($G^\circ_{\text{реакц}}$) связана с константой равновесия следующей зависимостью:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = -1,364 \ln K^\circ \quad (12)$$

Используя понятие активностей, уравнение свободной энергии изобарно-изометрического потенциала принимает вид:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = RT \ln a_{\text{прод. реакц}}/a_{\text{исход. прод}} - RT \ln K^\circ$$

Как известно, при $\Delta C_{\text{реакц}} < 0$ реакция идет вправо, при $\Delta C_{\text{реакц}} > 0$ – влево, при $\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = 0$ между исходными и конечными продуктами устанавливается равновесие, т.е. $\lg K^\circ = \lg a_{\text{прод. реакц}}/a_{\text{исход. вещ}}$

Переходя к десятичным логарифмам, это уравнение можно записать в виде

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}}/(2,303 T) = \lg a_{\text{прод. реакц}}/a_{\text{исход. вещ}} - \lg K^\circ, \text{ т.е.}$$

$$\lg K/(a_{\text{прод. реакц}}/a_{\text{исход. вещ.}}) = \Delta G_{\text{реакц}}/(2,303 T)$$

Используя эти соотношения, можно подойти к оценке равновесно-неравновесных условий, существующих между природными водами и практически любым минералом. В стандартных условиях (25°C и 1 атм), близких к условиям поверхностных и приповерхностных частей земной коры, степень неравновесности природных вод с определенным минералом рассчитывается для конкретной системы, содержащей химические элементы, входящие в состав данного минерала, по уравнению

$$I = \lg (a_{\text{прод. реакц}}/a_{\text{исход. вещ}})/K^\circ = \lg Q/K^\circ,$$

где Q – квотант реакции [Гаррелс, Крайст, 1968]. Т. Пачесом [Paces, 1972, 1973] степень неравновесности названа показателем неустойчивости (disequilibrium index).

Чем меньше величина I , тем дальше находится рассматриваемая система от состояния равновесия и тем больше неравновесность природных вод по отношению к изучаемому минералу.

Изучение неравновесности различных типов природных вод по отношению к основным породообразующим минералам является первым и необходимым шагом в изучении процессов взаимодействия в системе вода–порода в ходе химического выветривания, переноса, седиментации, диагенеза и катагенеза. Сравнение величин степени неравновесности различных типов природных вод конкретного района по отношению к определенному минералу позволяет судить о вероятных направлениях преобразования минерального вещества на перечисленных выше этапах. Оценка степени неравновесности каких-либо типов природных вод с основными породообразующими минералами дает возможность выявить наиболее вероятные минеральные ассоциации, стабильные в условиях данной гидрогеохимической среды.

Константа равновесия реакций взаимодействия воды с минералом в стандартных условиях определяется по уравнениям (11) и (12) по свободным стандартным энергиям образования минералов, участвующих в реакции, и соединений, находящихся в водных растворах.

Рассчитаны константы равновесия целого ряда наиболее характерных реакций гипергенного преобразования основных породообразующих минералов: оливинов (фа-

ялит, форстерит), пироксенов (диопсид, геденбергит, энстатит, гиперстен, эгирин), амфиболов (антофиллит, тремолит, актинолит), фельдшпатов (нефелин, лейцит), полевых шпатов (микроклин, альбит, анортит), слюд (мусковит, флогопит), хлоритов (пеннин), глин (иллит, монтмориллонит, каолинит), гидроксидов (гиббсит), карбонатов (кальцит, доломит) и сульфатов (гипс, ангидрит). Выбор минералов, помимо целесообразности рассмотрения, определялся наличием сведений о свободных энергиях образования минералов.

Исходные термодинамические параметры основных породообразующих минералов и нейтральных молекул и ионов в водных растворах, использованные для расчетов, приведены в табл. 18 и 19.

Для гидроксидов, карбонатов и сульфатов рассмотрены реакции растворения; для силикатов – реакции их гидролитической диссоциации: для оливинов, пироксенов и амфиболов – полной, а для алюмосиликатов – с образованием гиббсита или каолинита, т.е. реакций латеритизации и каолинитизации – наиболее характерных направлений преобразования минерального вещества в процессах выветривания и гипергенеза. Рассмотрены также реакции монтмориллонитизации и гидрослюдизации полевых шпатов и некоторых других минералов (табл. 20–25). В этих таблицах и далее квадратными скобками показаны активности соответствующих ионов и молекул, которые рассчитываются по формуле

$$a_{\text{иона}} = [\text{ион}] = \gamma_{\text{и}} \cdot C_{\text{и}},$$

где $\gamma_{\text{и}}$ – коэффициент активности; $C_{\text{и}}$ – аналитически определенные концентрации, моль/л. Следует отметить некоторую условность рассмотренных реакций, в которых принято, что алюминий полностью переходит в твердую фазу продуктов реакции.

Процессы выветривания, переноса и осадконакопления на континенте протекают в термодинамических условиях, близких к стандартным: 1 атм и 25°C. Давление практически постоянно, а температура меняется от 0 до 40°C, т.е. в пределах, для которых температурная поправка невелика.

В качестве примера рассмотрим реакцию каолинитизации альбита:



$$G_{\text{реакц}} = -0,73 \text{ ккал/моль}, \lg K^\circ = 0,26.$$

Отношение активностей конечных и исходных веществ, определяющих константу равновесия этой реакции, имеет следующий вид:

$$\frac{a_{\text{прод. реакц}}}{a_{\text{исход. вещ}}} = \frac{[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 \cdot [\text{Na}^+]^2}{[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Поскольку активности кристаллических веществ равны 1, то эта формула приобретает вид

$$\Delta G = a_{\text{прод. реакц}}/a_{\text{исход. вещ}} = ([\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{Na}^+]^2)/[\text{H}^+]^2.$$

Решение вопроса о наиболее вероятных направлениях преобразования минерального вещества в гидрогеохимических средах, отвечающих по составу основным типам природных вод, контролирующим современные процессы седименто- и литогенеза, возможно также путем использования диаграмм полей устойчивости минералов, построенных в различных координатах, характеризующих эти среды.

Формулу константы равновесия любой реакции, например каолинитизации хлорита: $\text{Chl} + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Klt} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{Mg}^{2+}$, после логарифмирования можно

Таблица 18

Термодинамические свойства породообразующих минералов при 298,15 К и 1 атм

Минерал	Формула	Индекс	ΔH_f° ккал/моль	ΔG_f° ккал/моль	S° кал/моль·град	Источник
Пирит	FeS ₂	<i>Pr</i>	-41,6	-38,0	12,65	[1]
Кварц	SiO ₂	<i>Q</i>	-217,72	-204,71	9,88	[1]
Галит	NaCl	<i>Gt</i>	-98,35	-91,89	17,24	[1]
Кальцит	CaCO ₃	<i>Cal</i>	-288,44	-269,68	21,92	[1]
Ангидрит	CaSO ₄	<i>Ang</i>	-342,78	-315,92	25,2	[1]
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	<i>G</i>	-483,38	-429,54	46,4	[1]
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	<i>Dol</i>	-553,2	-514,32	37,09	[1]
Гиббсит	Al(OH) ₃	<i>Gb</i>	-	-274,82	-	[2]
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	<i>Fa</i>	-353,77	-329,68	34,7	[1]
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	<i>Fo</i>	-519,2	-490,76	22,75	[1]
Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	<i>Di</i>	-766,29	-724,67	34,2	[1]
Геденбергит	CaFeSi ₂ O ₆	<i>Gd</i>	-677,9	-639,6	-	[2]
Энстатит	Mg ₂ Si ₂ O ₆	<i>En</i>	-740,5	-701,68	32,44	[1]
Гиперстен	FeMgSi ₂ O ₆	<i>Hyp</i>	-658,3	-619,4	-	[2]
Эгирин	NaFeSi ₂ O ₆	<i>Eg</i>	-655,3	-613,4	-	[2]
Антофиллит	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Ant</i>	-2889,8	-2716,2	127,8	[1]
Тремолит	CaMgSi ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Trm</i>	-2953,7	-2775,4	131,2	[1]
Актинолит	Ca ₂ Fe ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Akt</i>	-	-2624,3	-	[2]
Эпидот	Ca ₂ Fe ₃ Si ₆ O ₁₂ (OH) ₂	<i>Ep</i>	-	1243,6	-	[2]
Нефелин	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ne</i>	-490,9	463,4	29,7	[1]
Лейцит	KAlSi ₂ O ₆	<i>Lc</i>	-721,76	-681,77	44,0	[1]
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	<i>Mr</i>	-946,27	-892,83	52,5	[1]
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ab</i>	-937,15	-883,98	50,2	[1]
Авортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	<i>An</i>	-1009,4	-955,7	48,4	[1]
Анальцим	NaAlSi ₂ O ₆ · 2H ₂ O	<i>Anc</i>	-785,5	-733,0	56,0	[2]
Леонгардит	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ · 2H ₂ O	<i>Ln</i>	-3395,2	-3144,3	220,4	[2]
Ломонтит	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ · 4H ₂ O	<i>Lm</i>	-1732,17	-1599,99	115,01	[4]
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Mus</i>	-1421,4	-1330,4	69,0	[1]
Флогопит	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Phl</i>	-1496,03	-1404,23	76,4	[4]
Амбигит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Amb</i>	-1270,9	-1158,7	-	[2]
Мг-хлорит	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Chl</i>	-2109,84	-1954,8	112,0	[3]
Fe-пеннин	Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Pnn</i>	-	-1800,35	-	[2]
Иллит	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ · (OH) ₂	<i>Il</i>	-1390,8	-1300,98	66,4	[3]
К-монтмориллонит	K _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>K-mnt</i>	-1368,92	-1279,6	63,4	[3]
Na-монтмориллонит	Na _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Na-mnt</i>	-1366,84	-1277,76	62,8	[3]
Mg-монтмориллонит	Mg _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ · (OH) ₂	<i>Mg-mnt</i>	-1364,14	-1275,34	61,2	[3]
Ca-монтмориллонит	Ca _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Ca-mnt</i>	-1367,98	-1279,24	61,2	[3]
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<i>Klt</i>	-979,6	-903,0	48,5	[1]

П р и м е ч а н и е . [1] – [Наумов и др., 1971], [2] – [Карпов и др., 1968], [3] – [Helgeson, 1969], [4] – [Карпов и др., 1976]

Таблица 19

Термодинамические свойства ионов и нейтральных молекул
в водном растворе при 298,15 К (по: [Наумов и др., 1971])

Ион, молекула	Молекуляр- ный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° ккал/моль	ΔG_f° ккал/моль	Ион, молекула	Молекуляр- ный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° ккал/моль	ΔG_f° ккал/моль
Al^{3+}	26,99	-127,0	-117,59	H_2O	18,016	-68,315	-56,688
HCO_3^-	61,019	-165,39	-140,26	O_2	32	-2,8	-3,9
CO_3^{2-}	60,011	-161,84	-126,17	K^+	39,10	-60,30	-67,557
CO_2	44,011	-94,054	-94,265	Mg^{2+}	24,32	-110,36	-108,81
Ca^{2+}	40,08	-129,7	-132,10	Na^+	22,991	-57,469	-62,672
Cl^-	35,457	-39,95	-31,37	OH^-	17,008	-54,97	-37,59
Fe^{2+}	55,85	-22,13	-22,05	$H_4SiO_4^0$	96,122	-349,46	-312,64
Fe^{3+}	55,85	-12,13	-4,27	SO_4^{2-}	96,066	-217,32	-117,78
H^+	1,008	0	0				

Таблица 20

Термодинамические параметры некоторых реакций растворения и окисления

Номер уравне- ния*	Реакция	$\Delta G_{реакц}^\circ$ ккал/моль	$lgK_{реакц}$	$\Delta H_{реакц}^\circ$ ккал/моль	$\Delta H_{реакц}$ кал/г	Уравнение квотанта реакции
I-1	$Cal = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	11,41	-8,36	-7,10	-7,10	$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$
I-2	$Dlt = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	20,07	-14,7	-10,54	-5,7	$[Ca^{2+}][Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]^2$
I-3	$Ang = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	6,04	-4,41	-4,24	-31,1	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
I-4	$G = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	6,18	-4,53	-0,27	-1,56	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
I-5	$Gb + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	-12,84	9,41	-25,59	-328,1	$\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$
I-6	$Q + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	5,146	-3,99	-4,89	-80,4	$[H_4SiO_4^0]$
I-7	$Gl = Na^+ + Cl^-$	-2,15	1,58	0,92	159	$[Na^+] \cdot [Cl^-]$
I-8	$2Pr + 7,5 O_2 + 7H_2O = Fe(OH)_3 + 4SO_4^{2-}$	-308,85	226,43	-704,475	29,35,8	$[H^+]^8 \cdot [SO_4^{2-}]^4$

*См. сноску на с. 89.

Таблица 18

Термодинамические свойства породообразующих минералов при 298,15 К и 1 атм

Минерал	Формула	Индекс	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	Источник
			ккал/моль	ккал/моль	кал/моль·град	
Пирит	FeS ₂	<i>Pr</i>	-41,6	-38,0	12,65	[1]
Кварц	SiO ₂	<i>Q</i>	-217,72	-204,71	9,88	[1]
Галит	NaCl	<i>Gt</i>	-98,35	-91,89	17,24	[1]
Кальцит	CaCO ₃	<i>Cal</i>	-288,44	-269,68	21,92	[1]
Ангидрит	CaSO ₄	<i>Arg</i>	-342,78	-315,92	25,2	[1]
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	<i>G</i>	-483,38	-429,54	46,4	[1]
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	<i>Dlt</i>	-553,2	-514,32	37,09	[1]
Гиббсит	Al(OH) ₃	<i>Gb</i>	-	-274,82	-	[2]
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	<i>Fa</i>	-353,77	-329,68	34,7	[1]
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	<i>Fo</i>	-519,2	-490,76	22,75	[1]
Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	<i>Di</i>	-766,29	-724,67	34,2	[1]
Геденбергит	CaFeSi ₂ O ₆	<i>Gd</i>	-677,9	-639,6	-	[2]
Энстатит	Mg ₂ Si ₂ O ₆	<i>En</i>	-740,5	-701,68	32,44	[1]
Гиперстен	FeMgSi ₂ O ₆	<i>Hs</i>	-658,3	-619,4	-	[2]
Эгирин	NaFeSi ₂ O ₆	<i>Eg</i>	-655,3	-613,4	-	[2]
Антофиллит	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Ant</i>	-2889,8	-2716,2	127,8	[1]
Тремолит	CaMgSi ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Trm</i>	-2953,7	-2775,4	131,2	[1]
Актинолит	Ca ₂ Fe ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Akt</i>	-	-2624,3	-	[2]
Эпидот	Ca ₂ Fe ₃ Si ₆ O ₁₂ (OH) ₂	<i>Ep</i>	-	1243,6	-	[2]
Нефелин	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ne</i>	-490,9	463,4	29,7	[1]
Лейцит	KAlSi ₂ O ₆	<i>Lc</i>	-721,76	-681,77	44,0	[1]
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	<i>Mr</i>	-946,27	-892,83	52,5	[1]
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ab</i>	-937,15	-883,98	50,2	[1]
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	<i>An</i>	-1009,4	-955,7	48,4	[1]
Анальцим	NaAlSi ₂ O ₆ · 2H ₂ O	<i>Anc</i>	-785,5	-733,0	56,0	[2]
Леонгардит	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ · 2H ₂ O	<i>Ln</i>	-3395,2	-3144,3	220,4	[2]
Ломонтит	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ · 4H ₂ O	<i>Lm</i>	-1732,17	-1599,99	115,01	[4]
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Mu</i>	-1421,4	-1330,4	69,0	[1]
Флогопит	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Phl</i>	-1496,03	-1404,23	76,4	[4]
Амнит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Amn</i>	-1270,9	-1158,7	-	[2]
Mg-хлорит	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Chl</i>	-2109,84	-1954,8	112,0	[3]
Fe-пеннин	Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Pn</i>	-	-1800,35	-	[2]
Иллиит	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ · (OH) ₂	<i>I</i>	-1390,8	-1300,98	66,4	[3]
К-монтмориллонит	K _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>K-mnt</i>	-1368,92	-1279,6	63,4	[3]
Na-монтмориллонит	Na _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Na-mnt</i>	-1366,84	-1277,76	62,8	[3]
Mg-монтмориллонит	Mg _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ · (OH) ₂	<i>Mg-mnt</i>	-1364,14	-1275,34	61,2	[3]
Ca-монтмориллонит	Ca _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Ca-mnt</i>	-1367,98	-1279,24	61,2	[3]
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<i>Klt</i>	-979,6	-903,0	48,5	[1]

Примечание. [1] - [Наумов и др., 1971], [2] - [Карпов и др., 1968], [3] - [Helgeson, 1969], [4] - [Карпов и др., 1976]

Таблица 19

Термодинамические свойства ионов и нейтральных молекул
в водном растворе при 298,15 К (по: [Наумов и др., 1971])

Ион, молекула	Молекуляр- ный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° ккал/моль	ΔG_f° ккал/моль	Ион, молекула	Молекуляр- ный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° ккал/моль	ΔG_f° ккал/моль
Al ³⁺	26,99	-127,0	-117,59	H ₂ O	18,016	-68,315	-56,688
HCO ₃ ⁻	61,019	-165,39	-140,26	O ₂	32	-2,8	-3,9
CO ₃ ²⁻	60,011	-161,84	-126,17	K ⁺	39,10	-60,30	-67,557
CO ₂	44,011	-94,054	-94,265	Mg ²⁺	24,32	-110,36	-108,81
Ca ²⁺	40,08	-129,7	-132,10	Na ⁺	22,991	-57,469	-62,672
Cl ⁻	35,457	-39,95	-31,37	OH ⁻	17,008	-54,97	-37,59
Fe ²⁺	55,85	-22,13	-22,05	H ₄ SiO ₄ ⁰	96,122	-349,46	-312,64
Fe ³⁺	55,85	-12,13	-4,27	SO ₄ ²⁻	96,066	-217,32	-117,78
H ⁺	1,008	0	0				

Таблица 20

Термодинамические параметры некоторых реакций растворения и окисления

Номер уравне- ния*	Реакция	$\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$ ккал/моль	lgK _{реакц}	$\Delta H^\circ_{\text{реакц}}$ ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ кал/г	Уравнение квотанта реакции
I-1	Cal = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	11,41	-8,36	-7,10	-7,10	[Ca ²⁺] · [CO ₃ ²⁻]
I-2	Dlt = Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + + 2CO ₃ ²⁻	20,07	-14,7	-10,54	-5,7	[Ca ²⁺][Mg ²⁺] · · [CO ₃ ²⁻] ²
I-3	Ang = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	6,04	-4,41	-4,24	-31,1	[Ca ²⁺] · [SO ₄ ²⁻]
I-4	G = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	6,18	-4,53	-0,27	-1,56	[Ca ²⁺] · [SO ₄ ²⁻]
I-5	Gb + 3H ⁺ = Al ³⁺ + 3H ₂ O	-12,84	9,41	-25,59	-328,1	$\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$
I-6	Q + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄ ⁰	5,146	-3,99	-4,89	-80,4	[H ₄ SiO ₄ ⁰]
I-7	Gt = Na ⁺ + Cl ⁻	-2,15	1,58	0,92	159	[Na ⁺] · [Cl ⁻]
I-8	2Pr + 7,5 O ₂ + 7H ₂ O = = Fe(OH) ₃ + 4SO ₄ ²⁻	-308,85	226,43	-704,475	29,35,8	[H ⁺] ⁸ · [SO ₄ ²⁻] ⁴

* См. сноску на с. 89.

Таблица 21

Термодинамические параметры реакций гидролитического разложения оливинов, пироксенов и амфиболов

Но- мер урав- не- ния	Реакция	$\Delta G^{\circ}_{\text{реакц}}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}}$ ккал/ моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ кал/г	Уравнение константы реакции
II-1	$Fa + 4H^+ = H_4SiO_4^0 + 2Fe^{2+}$	-27,06	19,8	-39,95	-196,03	$\frac{[Fe^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^4}$
II-2	$Fo + 4H^+ = H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	-39,50	29,0	-50,98	-362,25	$\frac{[Mg^{2+}] [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^4}$
II-3	$Di + 4H^+ + 2H_2O = H_4SiO_4^0 + Ca^{2+} + Mg^{2+}$	-28,14	20,5	-36,06	-166,49	$\frac{V([Ca^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^2 \cdot [H^+]^4)}$
II-4	$Gd + 4H^+ + 2H_2O = H_4SiO_4^0 + Fe^{2+} + Ca^{2+}$	-26,45	19,4	-36,22	-145,98	$\frac{[Fe^{2+}] \cdot [Ca^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^4}$
II-5	$En + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 + 2Mg^{2+}$	-36,84	27,0	-42,51	-211,68	$\frac{[Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^2}$
II-6	$Hy + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 + Fe^{2+} + Mg^{2+}$	-23,36	17,05	-36,48	-157,0	$\frac{[Fe^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^2}$
II-7	$Eg + 4H^+ + 2H_2O = 2H_2SiO_4^0 + Na^+ + Fe^{2+}$	+11,89	-8,71	+13,41	+58,04	$\frac{[Na^+] \cdot [Fe^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^4}$
II-8	$Ant + 14H^+ + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 + 7Mg^{2+}$	-93,07	68,4	-131,88	-168,86	$\frac{[Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^{14}}$
II-9	$Trm + 14H^+ + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 + 5Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$	-80,45	68,0	-106,66	-131,68	$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^{14}}$
II-10	$Akt + 14H^+ + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 + 2Ca^{2+} + 2Fe^{2+}$	202,25	148,5	-	-	$\frac{[Ca^{2+}]^2 [Fe^{2+}]^5 [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^{14}}$
II-11	$Ep + 13H^+ + 3H_4SiO_4^0 + 2Ca^{2+} + 3Fe^{2+} + H_2O$	-81,36	59,7	-	-	$\frac{[Ca^{2+}]^2 [Fe^{2+}] [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^3}$

Таблица 22

Термодинамические параметры реакций гиббситизации плагиоклазов, слюды и глины

Но- мер урав- не- ния	Реакция	$\Delta G^{\circ}_{\text{реакц}}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}}$ ккал/ моль	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}}$ ккал/г	Уравнение квантанта реакции
III-1	$Ne + H^+ + 3H_2O = Gb +$ $+ H_4SiO_4^0 + Na$	-15,66	11,48	-6,775	-118,08	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]}{[H^+]}$
III-2	$Le + H^+ + 5H_2O = Gb +$ $+ H_4SiO_4^0 + K^+$	-2,44	1,78	-1,575	-7,21	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
III-3	$Mr + H^+ + 7H_2O = Gb +$ $+ 3H_4SiO_4^0 + K^+$	9,36	-6,86	10,105	36,30	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
III-4	$Ab + H^+ + 7H_2O = Gb +$ $+ 3H_4SiO_4^0 + Na^+$	6,40	-3,96	3,815	14,54	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]}{[H^+]}$
III-5	$An + 2H^+ + 6H_2O = 2Gb +$ $+ 2H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	-11,18	8,20	-20,71	-82,43	$\frac{[Ca^{2+}][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
III-6	$Mu + H^+ + 9H_2O = 2Gb +$ $+ 2H_4SiO_4^0 + K^+$	10,63	-7,80	10,485	19,33	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
III-7	$Phl + 10H^+ = 2Gb +$ $+ 3H_4SiO_4^0 + K^+ + 3Mg^{2+}$	0,74	-0,54	-	-	$\frac{[K^+][Mg^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
III-8	$Ann + 7H^+ + 3H_2O = Gb +$ $+ 3H_4SiO_4^0 + K^+ + 3Fe^{3+}$	-17,68	12,95	-4,915	9,60	$\frac{[K^+][Fe^{3+}]^3[H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^7}$
III-9	$Chl + 10H^+ = 2Gb +$ $+ 3H_4SiO_4^0 + 5Fe^{2+}$	-76,81	56,2	-101,72	182,98	$\frac{[Mg^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^{10}}$
III-10	$Pn + 10H^+ = 2Gb +$ $+ 3H_4SiO_4^0 + 5Fe^{2+}$	202,54	-148,1	-	-	$\frac{[Fe^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^{10}}$
III-11	$10Il + 11H^+ + 89H_2O =$ $= 23Gb + 35H_4SiO_4^0 +$ $+ 6K^+ + 2,5Mg^{2+}$	115,57	-84,6	88,365	23,01	$\frac{[K^+]^6[Mg^{2+}]^{2,5}[H_4SiO_4^0]^{35}}{[H^+]^{11}}$
III-12	$3K-Mnt + H^+ + 29H_2O =$ $= 7Gb + 11H_4SiO_4^0 + K^+$	42,5	-31,1	43,705	39,07	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^{11}}{[H^+]^{11}}$
III-13	$3Na-Mnt + H^+ + 29H_2O =$ $= 7Gb + 11H_4SiO_4^0 + Na$	40,87	-29,9	40,295	36,54	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]^{11}}{[H^+]}$

Таблица 22 (окончание)

Номер уравнения	Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ кал/г	Уравнение quotients реакции
III-14	$6Mg-Mnt + 2H^{+} + 58H_2O = 14Gb + 22H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	85,77	-62,7	68,97	31,57	$\frac{[Mg^{2+}][H_4SiO_4^0]^{22}}{[H^{+}]^2}$
III-15	$6Ca-Mnt + 3H^{+} + 58H_2O = 14Gb + 22H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	85,90	-63,0	72,67	33,03	$\frac{[Ca^{2+}][H_4SiO_4^0]^{22}}{[H^{+}]^2}$
III-16	$Klt + 5H_2O = 2Gb + 2H_4SiO_4^0$	11,53	-4,22	10,875	42,12	$[H_4SiO_4^0]$

Таблица 23

Термодинамические параметры реакций количественной плагиоклазов, слюд и глил

Номер уравнения	Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ кал/г	Уравнение quotients реакции
IV-1	$Ne + 2H^{+} + H_2O = Klt + 2Na^{+}$	-44,51	32,6	-44,425	-156,36	$\frac{[Na^{+}]}{[H^{+}]}$
IV-2	$Le + 2H^{+} + 5H_2O = Klt + 2H_4SiO_4^0 + 2K^{+}$	-16,31	5,95	-14,025	-32,13	$\frac{[K^{+}][H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]}$
IV-3	$2Mr + 2H^{+} + 9H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^{+}$	-7,19	2,63	-9,335	-16,77	$\frac{[K^{+}][H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]}$
IV-4	$2Ab + 2H^{+} + 9H_2O = Klt + H_4SiO_4^0 + 2Na^{+}$	-0,73	0,26	-3,245	-6,18	$\frac{[Na^{+}][H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]}$
IV-5	$An + 2H^{+} + H_2O = Klt + Ca^{2+}$	-22,71	16,7	-31,585	-125,72	$\frac{[Ca^{2+}]}{[H^{+}]^2}$
IV-6	$2Mu + 2H^{+} + 3H_2O = Klt + 2K^{+}$	-13,25	4,85	-11,655	-10,74	$\frac{[K^{+}]}{[H^{+}]}$
IV-7	$2Phl + 14H^{+} + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^{+} + 6Mg^{2+}$	-76,386	56,00	-99,829	-62,64	$\frac{[K^{+}][Mg^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]^7}$
IV-8	$2Ann + 14H^{+} + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^{+} + 6Fe^{2+}$	-45,89	16,8	-20,705	-20,22	$\frac{[K^{+}][Fe^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]^7}$

Таблица 23 (окончание)

Но- мер урав- нения	Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ кал/г	Уравнение кванта реакции
IV-9	$Chl + 10H^{+} =$ $=Klt + H_4SiO_4^0 +$ $+ H_2O + 5Fe^{2+}$	-88,34	64,8	-112,595	-202,54	$\frac{[Mg^{2+}]^5 [H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]^{10}}$
IV-10	$Pn + 10H^{+} = Klt +$ $+ H_4SiO_4^0 +$ $+ 5H_2O + 5Fe^{2+}$	-191,0	140,0	-	-	$\frac{[Fe^{2+}]^5 [H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]^{10}}$
IV-11	$20Il + 22H^{+} + 63H_2O =$ $=7Klt + 24H_4SiO_4^0 +$ $+ 12K^{+} + 5Mg^{2+}$	-26,06	19,0	-73,395	-9,56	$\frac{[K^{+}]^{12} [Mg^{2+}]^5 [H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^{+}]^{22}}$
IV-12	$6K-Mnt + 2H^{+} + 23H_2O =$ $=7Klt + 8H_4SiO_4^0 + 2K^{+}$	24,26	-8,9	11,285	5,04	$\frac{[K^{+}] [H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^{+}]}$
IV-13	$6Na-Mnt + 2H^{+} + 23H_2O =$ $=7Klt + 8H_4SiO_4^0 + 2Na^{+}$	22,97	-8,4	4,465	2,02	$\frac{[Na^{+}] [H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^{+}]}$
IV-14	$6Mg-Mnt + 2H^{+} +$ $+ 23H_2O = 7Klt +$ $+ 8H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	24,98	-18,3	-7,155	-3,27	$\frac{[Mg^{2+}] [H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^{+}]^{2}}$
IV-15	$6Ca-Mnt + 2H^{+} + 23H_2O =$ $=7Klt + 8H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	25,09	-18,35	-3,455	-1,57	$\frac{[Ca^{2+}] [H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^{+}]^{2}}$

представить в виде

$$\lg K^{\circ} = 5 \lg [Mg^{2+}]/[H^{+}]^2 + \lg [H_4SiO_4^0].$$

Полученная зависимость является уравнением прямой в координатах $\lg [Mg^{2+}]/[H^{+}]^2$ и $\lg [H_4SiO_4^0]$, которая разграничивает поля устойчивости хлорита и каолинита (рис. 14, прямая III-9).

Поле, расположенное сверху от этой прямой, характеризуется устойчивостью хлорита ниже каолинита. Точки же, находящиеся на прямой, отвечают условиям, когда оба минерала могут равновесно сосуществовать.

В этих координатах можно также построить прямые, разграничивающие поля устойчивости и других пар минералов: гиббсит–каолинит (уравнение III-16)¹, Mg-хлорит–Mg-монтмориллонит (уравнение V-9), Mg-монтмориллонит–каолинит (уравнение IV-14) и Mg-хлорит–гиббсит (уравнение III-9).

В итоге получается диаграмма, построенная в соответствующих координатах, на которой семейство прямых ограничивают поля устойчивости породообразующих минералов, являющихся стабильными в определенных гидрогеохимических условиях.

¹ Здесь и далее по тексту номер уравнения соответствует номерам в табл. 20–25.

Таблица 24

Термодинамические параметры реакций монтмориллонитизации некоторых плаггиоклазов и глини

Но- мер урав- не- ния	Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ ккал/ моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ кал/г	Уравнение квантанта реакции
V-1	$7Mr + 6H^{+} + 20H_2O =$ $= 3K - Mnt +$ $+ 10H_4SiO_4^0 + 6K^{+}$	13,07	-4,77	27,03	13,76	$\frac{[K^{+}]^3 [H_4SiO_4^0]^5}{[H^{+}]^3}$
V-2	$7Ab + 6H^{+} + 20H_2O = 3Na -$ $- Mnt +$ $+ 10H_4SiO_4^0 + 6Na^{+}$	-14,09	5,51	-13,59	-7,40	$\frac{[Na^{+}]^3 [H_4SiO_4^0]^5}{[H^{+}]^3}$
V-3	$7An + 12H^{+} + 8H_4SiO_4^0 =$ $= 2Ca - Mnt + 16H_2O + 6Ca^{2+}$	-184,06	67,5	-217,64	-123,75	$\frac{[Ca^{2+}]^3}{[H^{+}]^6 [H_4SiO_4^0]^4}$
V-4	$14Phl + 96H^{+} = 6Mg - Mnt +$ $+ 20H_4SiO_4^0 +$ $+ 16H_2O + 14K^{+} + 41Mg^{2+}$	386,12	-283,1	358,84	-61,42	$\frac{[K^{+}]^{14} [Mg^{2+}]^{41} [H_4SiO_4^0]^{20}}{[H^{+}]^{96}}$
V-5	$7Chl + 10H^{+} + H_4SiO_4^0 =$ $= 6Mg - Mnt + 58H_2O +$ $+ 34Mg^{2+}$	-643,36	470,5	-781,01	-200,7	$\frac{[Mg^{2+}]^{34}}{[H^{+}]^{10} [H_4SiO_4^0]^{20}}$
V-6	$70Il + 55H^{+} + 8H_4SiO_4^0 =$ $69Mg - Mnt = 44H_2O +$ $+ 42K^{+} + 6Mg^{2+}$	-413,48	302,5	-174,6	-6,49	$\frac{[K^{+}]^{42} [Mg^{2+}]^6}{[H^{+}]^{55} [H_4SiO_4^0]^8}$

Дж. Дривер [1985] справедливо отмечает, что положение линий на диаграммах устойчивости очень чувствительно к погрешностям в определении величин свободных энергий отдельных минералов. Возросшая в последние годы точность определения термодинамических параметров способствовала тому, что расчетные поля устойчивости более приближаются к реальным.

Диаграммный метод оценки устойчивости породообразующих минералов получил развитие благодаря работам Р.М. Гаррелса, Ч.Л. Крайста [1968] и Г. Хелгесона [Helgeson, 1969], последним на ЭВМ рассчитано несколько десятков диаграмм для различных систем в диапазоне температур 0–300°C. Некоторые из них приведены ниже.

Работами П.Аагарда и Х. Хелгесона [Aagaard, Helgeson, 1982] разработан новый метод построения диаграммы устойчивости, который основан на гипотезе существования непрерывной серии твердых растворов между отдельными глинистыми минералами. Полученные на основании этого поля устойчивости, включающие смешанно-слойные минералы, более точно отвечают реальным природным условиям. Подобная диаграмма для калийсодержащих минералов приводится ниже, при обсуждении гидрогеохимических условий отдельных стадий осадочного процесса.

Наличие большого количества диаграмм для различных систем и термодинамических условий, в комплексе отвечающих составу основных типов природных вод,

Таблица 25

Термодинамические параметры реакций гидрослюдообразования калиевого полевого шпата, плагноклазов и биотита

Номер уравнения	Реакция	$\Delta G^\circ_{\text{реакт}}$ ккал/ моль	$\lg K_{\text{реакт}}$	$\Delta H^\circ_{\text{реакт}}$ ккал/ моль	$\Delta H_{\text{реакт}}$ ккал/г	Уравнение константы реакции
VI-1	$2,3Mr + 7,2H_2O + 1,2H^+ + 0,25Mg^{2+} = Il + 1,7K^+ + 3,4H_4SiO_4^0$	+10,06	-7,375	+14,405	22,50	$\frac{[K^+]^{1,7} [H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2} [Mg^{2+}]^{0,25}}$
VI-2	$2,3An + 1,2H^+ + 0,6K^+ + 7,2H_2O = 0,25Mg^{2+} = Il + 2,3Na^+ + 3,4H_4SiO_4^0$	0,943	0,691	-0,0597	-0,099	$\frac{[Na^+]^{2,3} [H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2} [K^+]^{0,6}}$
VI-3	$1,15An + 1,2H^+ + 0,6K^+ + 0,25Mg^{2+} + 1,2H_4SiO_4^0 = Il + 1,15Ca^{2+} + 2H_2O$	-24,311	17,823	-32,653	-113,02	$\frac{[Ca^{2+}]^{1,15}}{[H^+]^{1,5} [K^+]^{0,6}}$
VI-4	$2,3Phl + 1,5H^+ = Il + 1,7K^+ + 6,65Mg^{2+} + 3,4H_4SiO_4^0 + 2H_2O$	-104,04	76,27	-111,134	-115,78	$\frac{[Mg^{2+}]^{6,65} [K^+]^{1,7}}{[H^+]^{1,5}}$

позволяет путем их совместного рассмотрения выделить наиболее вероятные стабильные минеральные ассоциации для реальных гидрогеохимических сред. С.Р. Крайнов с соавторами [1984] показали, что влияние поверхностных сил частиц горных пород на распределение химических элементов в поровых водах невелико, и поэтому методы равновесной термодинамики вполне применимы к поровым и иловым водам.

Изучение степени неравновесности природных вод с породообразующими минералами, а также анализ диаграмм устойчивости позволили установить некоторые общие теоретические закономерности влияния содержащихся в природных водах компонентов на устойчивость породообразующих минералов. Большинство содержащихся в природных водах анионов не оказывает решающего влияния на изменение устойчивости силикатных минералов. Они лишь косвенно в сумме с катионами определяют величину ионной силы, от которой зависят коэффициенты активности.

Следует все же отметить, что карбонатный и сульфатный ионы через карбонатное и сульфатное равновесия природных вод контролируют геохимический характер среды, оказывающей определенное влияние на содержание элементов с переменной валентностью, а также Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Наибольшее влияние на устойчивость силикатных минералов и на характер их изменения оказывают водородные ионы, способные замещать ионы металлов в кристаллической решетке силикатов, а также соединения алюминия и кремния. Значительную роль играют также и такие входящие в кристаллическую решетку алюмосиликатов элементы, как K, Na, Ca, Mg и Fe.

Общие закономерности влияния химического состава природных вод на изменение минерального вещества горных пород следующие. Высокие концентрации иона H в природных водах обуславливают интенсивное развитие процессов гидролитической диссоциации силикатов, низкие – ограничивают диссоциацию образующимся хлоритов и гидрослюд. Гидролитическому разложению также способствуют низкие концентрации K, Na, Ca, Mg. Высокие концентрации этих металлов препятствуют диссоциации

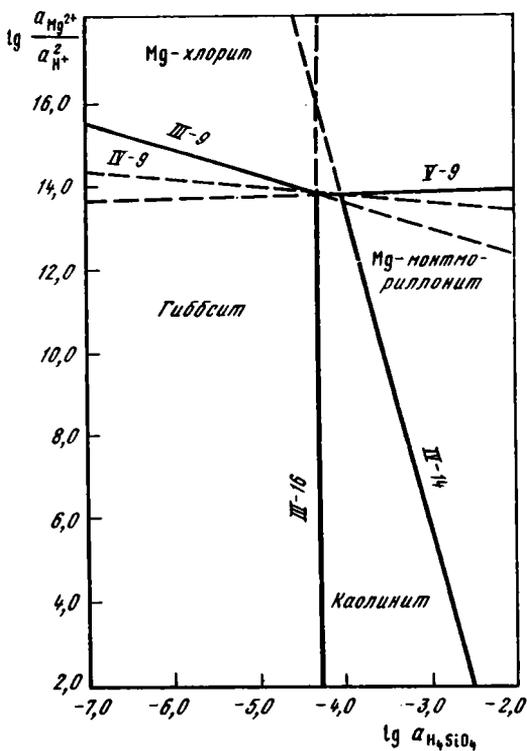


Рис. 14. Особенности построения диаграмм устойчивости силикатных минералов на примере системы $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ при 25°C и 10^5 Па

силикатов, преобразование которых в подобных условиях ограничивается промежуточными стадиями (гидрослюдизация, хлоритизация, монтмориллонитизация). Следует отметить, что наибольшей устойчивостью в этом случае обладают силикаты, в кристаллическую решетку которых входит катион, имеющий наибольшую активность в данной гидрогеохимической среде.

На конечный результат гидролиза силикатов решающее влияние оказывает содержание в природных водах соединений кремния, в основном в виде H_4SiO_4^0 . Низкие концентрации H_4SiO_4^0 ($\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} > 4$) обуславливают разрушение глинистых минералов и ведут к образованию гиббсита. В интервале значений $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = 3-4$ гидролиз большей частью

заканчивается образованием каолинита, а при $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} < 3$ – монтмориллонитов.

Приведенные рассуждения являются лишь общей схемой. Конкретные результаты могут быть получены на основании данных о химическом составе природных вод, минералогическом и химическом составе взаимодействующих с ними пород путем термодинамического моделирования.

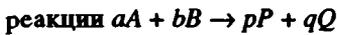
Кинетика процессов взаимодействия воды и породы

С точки зрения химической кинетики процесс взаимодействия воды и породы можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, происходящую на границе раздела фаз. В случае конгруэнтного растворения граница раздела фаз существует постоянно, перемещаясь в сторону твердой фазы по мере ее растворения. При инконгруэнтном растворении на поверхности твердой фазы, как считали долгое время, образуется слой вторичных равновесных с жидкой фазой продуктов, через который в дальнейшем и осуществляется массоперенос между "свежим" минералом и раствором.

Различают процессы, протекающие по внешне- и внутридиффузионной кинетике. В первом случае перенос вещества лимитируется диффузией в жидкой фазе, во втором – диффузией внутри твердой. Большинство солей, в том числе широко распространенные в природе галлит, гипс и кальцит, характеризуются внешнедиффузионным типом растворения [Здановский, 1956; Франк-Каменецкий, 1967; Зверев, 1967].

Для большинства простых превращений показано, что их скорость пропорциональна концентрации реагирующего вещества $v = -dC/dt = KC^n$, где K – константа скорости или удельная скорость; n – экспонента, или порядок реакции.

Таким образом, скорость растворения какого-либо соединения определяется количеством молей компонентов, поступающих в раствор в единицу времени. Для



$$\text{скорость реакции } \frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \cdot \frac{dC_P}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dC_Q}{dt} = kC_A^{na} \cdot C_B^{nb} \dots C_P^{np} \cdot C_Q^{nq}$$

Уравнение кинетики растворения кальцита в интервале рН – 8–10 имеет вид

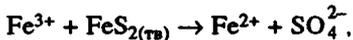
$$d[\text{Ca}^{2+}]/dt = kA (C - [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}),$$

где $d\text{Ca}^{2+}/dt$ – скорость реакции, моль(см³·с); k – кажущаяся константа скорости реакции, см²с⁻¹; A – площадь поверхности взаимодействия кальцита с жидкой фазой; C – квадратный корень константы растворения кальцита при 20°C, $k = 9,5 \cdot 10^{-6}$ см²с⁻¹.

При значениях рН < 7,5 скорость реакции не зависит от величины рН. Когда рН < 8, концентрация CO_3^{2-} незначительна и скорость реакции сильно возрастает и будет зависеть только от взаимодействия кальцита с жидкой фазой.

Целый ряд реакций взаимодействия воды и породы лимитируется межфазовыми процессами. Среди них следует отметить растворение ангидрита, которому предшествует его гидратация до гипса. Межфазовыми процессами контролируется растворение кварца. Лимитирующей стадией растворения кремнезема является скорость расщепления Si–O–Si-связи.

Кинетику растворения сульфидов рассмотрим на примере окисления пирита обогащенными растворенным кислородом подземными водами, которое схематически можно выразить в виде [Singer, Strumm, 1970].



понимая, что окисление пирита близко к стационарному. Лимитирующей стадией квазистационарной последовательности приведенных выше реакций является стадия окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . Уравнение кинетики окисления в этой системе имеет вид

$$C_{\text{Fe}^{2+}}/\partial\tau = k \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}} \cdot P_{\text{O}_2},$$

где $k = 8,0 \cdot 10^{-13}$ л²моль⁻²атм⁻¹мин⁻¹; C – концентрация; P_0 – парциальное давление кислорода; τ – время.

При рН = 3,5 скорость реакции не зависит от рН:

$$- (C_{\text{Fe}^{2+}}/\partial\tau) = k' \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot P_{\text{O}_2},$$

где $k' = 1,0 \cdot 10^{-7}$ атм⁻¹мин⁻¹ [Зверев и др., 1983].

По смешанной внутридиффузионной и межфазовой кинетике происходит взаимодействие с водой наиболее распространенных породообразующих минералов – алюмосиликатов. В результате их инконгруэнтного растворения на поверхности "свежего" минерала, как считали Т. Пачес, Г. Хелгесон и другие, происходит образование незначительного, но имеющего все же определенные размеры слоя, представленного продуктами преобразования минерала, так называемого вторичного слоя.

В связи с образованием последнего развитие процессов растворения алюмосиликатов в общем виде зависит от скоростей трех следующих возможных наиболее медленных стадий [Helgeson, 1971]:

1) от скорости реакций между поверхностью минерала и водным раствором, которая теснейшим образом связана с числом столкновений между молекулами воды и атомами на поверхности минерала, и возрастает с увеличением температуры жидкой фазы; 2) от обменной диффузии через приповерхностный слой, разделяющий жидкую и твердую фазы, в котором происходит замещение катионов металлов ионами

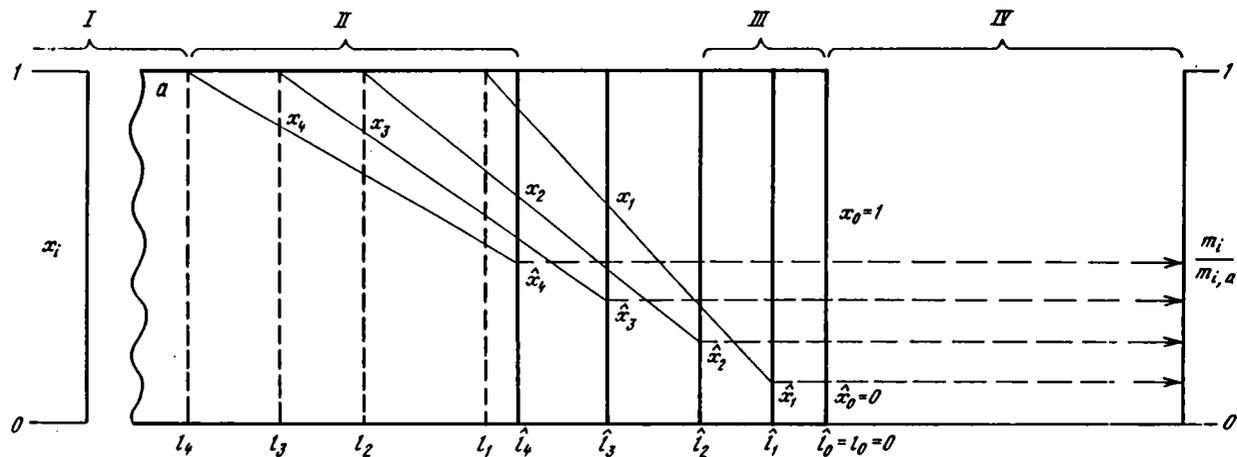


Рис. 15. Растворение алюмосиликата "а", содержащего катион "i" (по: [Расес, 1973])

I — минерал; *II* — измененный поверхностный слой постоянной толщины $L = l_4 - \hat{l}_4$, установленный на время t_3 ; *III* — отступление поверхности взаимодействия в результате разрушения структуры минералов на время t_2 ; *IV* — взаимодействующий с минералом раствор; x — молярная доля компонента i в минерале a ; \hat{x} — молярная доля компонента i в поверхностном слое; m_i — молярная концентрация компонента i в растворе; $m_{i,a}$ — равновесная концентрация компонента i относительно минерала a ; положения системы x_0 — x_4 соответствуют временам $0, t_2 = t_4$

водорода с последующей диффузией первых в раствор через этот измененный слой; 3) от диффузии через поровые растворы поверхностных слоев, содержащих вторичные минералы.

Стадии взаимодействия свежего зерна полевого шпата в природном растворе, по результатам экспериментальных работ Р. Волласта [Wallast, 1967], схематически выражаются следующей последовательностью реакций. Сначала осуществляется быстрый поверхностный обмен H^+ раствора на K^+ . Далее в раствор поступает Al^+ , который тут же переходит в аморфное состояние в виде $Al(OH)_3$. Через него идет диффузия катионов и кремния. И наконец, по достижении высокой концентрации Si в растворе в форме молекул $H_4SiO_4^0$ происходит реакция между кремнием и аморфным гидроксидом алюминия с образованием каолинита $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$.

В общих чертах [Helgeson, 1971] кинетика процесса взаимодействия природных вод с алюмосиликатами определяется типом и составом первичного минерала, химическим составом и величиной жидкой фазы, равновесием или большей частью степенью неравновесности, которая существует между минералом и жидкой фазой, эффективной пористостью поверхностного слоя, коэффициентом диффузии вещества в растворе, соотношением между поверхностью раздела и массой воды в системе, составом и характером движения растворов в продуктах вторичного генезиса.

Длительное время считалось, что кинетика процессов взаимодействия воды с алюмосиликатами в основном зависит от механизма массопереноса веществ, определяющих развитие процессов (H^+ или H_3O^+), и отвода продуктов реакции (катионы, SiO_2 [Feth et al., 1964; Helgeson, 1971; Paces, 1973]). Наиболее полное теоретическое обоснование этой модели дано двумя последними учеными на примере выветривания полевого шпата и альбита.

Модель развития процесса взаимодействия воды с алюмосиликатами типа полевого шпата и альбита для закрытых систем по Г. Хелгесону и Т. Пачесу может быть проиллюстрирована следующей схемой (рис. 15).

Градиент концентрации катиона i (K и Na при преобразовании полевых шпатов и альбита соответственно) принят постоянным для разрушенного слоя мощностью $5 - 10 \text{ \AA}$ на поверхности минералов; скорость растворения подчиняется закону диффузии Фика:

$$dq_i/dt = \bar{S}_i D \cdot (1 - \hat{x}_i)/(1 - \hat{l}),$$

где \bar{q} – число молей i -го компонента, поступившего в раствор в результате гидролиза единицы объема минерала; t – время взаимодействия; \bar{S} – площадь поверхности i -го катиона единицы объема породы; D – коэффициент диффузии; x_i – молярная доля i -го компонента в минерале; \hat{x}_i – молярная доля i -го компонента на поверхности минерала; l – глубина изменения поверхностного слоя минерала, обуславливающая диффузию i -го компонента с начала взаимодействия, \hat{l} – мощность слоя, обусловленная разрушением остаточной структуры минерала.

Количество i -го компонента (q_i), выносимого из единицы объема породы в результате разрушения, когда выветрелая поверхность подвигается на величину l , а поверхность полного разрушения на \hat{l} , равно:

$$\bar{q} = \frac{\bar{S}}{2} n_i (1 - x_i) \cdot (l - \hat{l}) + \bar{S} n_i l.$$

Решая совместно два последующих уравнения, получим

$$dq_i/dt = [\bar{S}^2 n_i^2 (1 - \hat{x}_i)^2 D] / [2(\bar{q}_i - \bar{S} n_i l)].$$

Теперь переменные \bar{q} , \hat{x} и \hat{l} выражаются как функция времени и легко определяются в зависимости от молярности i -го компонента в растворе.

Развивая эту модель, Г. Хелгесон и Т. Пачес считали, что в том случае, когда мас-

соперенос осуществляется непосредственно через границу воды и породы (внешне-диффузионная кинетика конгруэнтного растворения), процесс зависит от диффузии в жидкой фазе и реализуется сравнительно быстро. В случае же массопереноса через слой выветрелой породы (диффузионная кинетика инконгруэнтного растворения) реакция преобразования происходит значительно медленнее. В среднем эта разница может быть выражена отношением коэффициентов диффузии в объеме воды и в водонасыщенной пористой среде. Весьма ориентировочно она составляет более двух порядков.

Детальные инструментальные исследования поверхности полевых шпатов, подвергавшихся выщелачиванию, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [Petrovic et al., 1976; Holdren, Bemer, 1979], показали, что большей частью вторичный слой отсутствует и, вероятнее всего, нет различия между поверхностью измененного полевого шпата и его внутренними частями. Если вторичный слой и существует, то его толщина не превышает нескольких десятков ангстрем и он будет слишком тонок ($1,5 + 5 \cdot 10^{-7}$ см), чтобы лимитировать кинетику перехода в раствор катионов и кремнезема. Р. Бернер [Bemer, 1978] показал, что кинетическая модель выщелачивания подчиняется линейному закону и что коэффициенты диффузии ионов в водонасыщенных глинах имеют тот же порядок, что и в свободной воде. Из этого П. Аагаард, Х. Хельгесон [Aagaard, Helgeson, 1982] сделали вывод, что диффузия не может быть лимитирующей стадией растворения, которое полностью контролируется поверхностной реакцией.

Таким образом, один из важнейших результатов, полученных в последние годы [Bemer et al., 1980; Schott et al., 1981], — это установление роли, которую играет межфазовая граница между водой и минералом. В этих исследованиях показано, что общим явлением, наблюдаемым при растворении силикатов, будет образование на поверхности ямок травления в результате отрывания от кристалла отдельных звеньев кристаллической решетки [Aagaard, Helgeson, 1982].

В общем виде уравнение скорости гетерогенного растворения силикатов [Lasaga, 1981, 1983, 1984] имеет вид

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{\text{diss}} = \frac{A_\theta}{V} K_{i\theta}, \quad (15)$$

где K_i — константа скорости растворения или освобождения компонента i из минерала θ , моль/см² · с, зависящая от рН, температуры и присутствия других компонентов в растворе; dC_i/dt — скорость растворения, выраженная изменением концентрации какого-либо компонента в единицу времени; A_θ — площадь поверхности взаимодействия минерала θ с раствором; V — объем раствора, контактирующего с минералом θ . Из этого уравнения вытекает очень большое значение площади поверхности взаимодействия воды и породы для оценки их кинетики.

При взаимодействии подземных вод с породой при средней величине сечения межзернового пространства ω [Lasaga, 1984] $A/V = 2/\omega$, если $\omega = 10$ см⁻² см, то $A/V = 20$ см⁻¹.

Для полноупакованных шаров радиуса r , $A/V = 8,55 r$, если $r = 10^{-2}$ см (алеврит), то $A/V = 855$ см⁻¹.

Необходимо также учитывать, что изученные минералы составляют обычно какую-то часть — x_θ тогда число минеральных зерен в единице объема породы N_θ можно записать как $N_\theta = (3x_\theta)/(400r_\theta^3)$.

Поскольку компонент i в минерале занимает не весь объем, уравнение V может быть записано в форме

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{\text{diss}} = \frac{A_\theta}{V} V_i K_{i\theta},$$

где V_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента в минерале θ .

Таблица 26

Скорость освобождения SiO₂ из кристаллической решетки кварца и силикатов при 25 °С и pH = 5 (по: [Lasaga, 1983])

Минерал	Константа скорости растворения, молл/см ² · с	Среднее время жизни кристалла диаметром в 1 мм, годы	Минерал	Константа скорости растворения, молл/см ² · с	Среднее время жизни кристалла диаметром в 1 мм, годы
Кварц	4,1 · 10 ⁻¹⁸	324 · 10 ⁶	Эвстатит	1,0 · 10 ⁻¹⁴	8,8 · 10 ³
Мусковит	2,56 · 10 ⁻¹⁷	2,7 · 10 ⁶	Двопсид	1,4 · 10 ⁻¹⁴	6,8 · 10 ³
Форстерит	1,2 · 10 ⁻¹⁶	600 · 10 ³	Нефелин	2,8 · 10 ⁻¹³	211
К-полевой шпат	1,67 · 10 ⁻¹⁶	520 · 10 ³	Алюрит	5,6 · 10 ⁻¹³	112
Альбит	1,19 · 10 ⁻¹⁵	80 · 10 ³			

Если A_0 — площадь поверхности i -го минерала в единице объема породы, то объем раствора, находящегося в контакте с породой, может быть выражен пористостью ϕ :

$$\frac{dC_i}{dt} \Big|_{\text{diss}} = \frac{A}{\phi} V_i K_\theta.$$

В общем виде реакция взаимодействия силикатов с водой может быть чаще всего выражена следующим выражением: минерал + nH^+ + соединения алюминия + катионы.

В этой реакции обычно принимает участие водород, количество которого в существенной мере влияет на скорость реакции, причем в значительной мере это проявляется при высокой концентрации водородных ионов, обычно при $pH < 7$: $K\alpha (a_{H^+})^{n_0}$, где $0 \leq n_0 \leq 1$. В табл. 26 приведены значения K для некоторых силикатов.

Таким образом, общий вид уравнения скорости растворения имеет вид

$$\frac{dC_i}{dt} \Big|_{\text{diss}} = \frac{A_0}{V} V_i K_+ (a_{H^+})^{n_0}, \text{ где } K_+ = A_+ e^{-E/RT}.$$

Когда раствор приближается к равновесию с минералом θ , то скорость кристаллизации будет возрастать и станет соизмеримой со скоростью растворения, и тогда реальная скорость растворения [Lasaga, 1984] будет

$\frac{dC_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \Big|_{\text{diss}} - \frac{dC_i}{dt} \Big|_{\text{ppn}} = \frac{A}{V} V_i K^+ (aH)^{n_0} - \frac{A_0}{V} V_{i\theta} \frac{Q^m}{K_{eq}^m} K^+ (a_{H^+})$, где Q — кватант реакции; K_{eq} — константа реакции; m может быть любым реальным числом. Таким образом, существует возможность связи кинетических и термодинамических параметров.

А. Ласага [Lasaga, 1983] отмечает, что установленная эмпирическая классификация устойчивости силикатов при выветривании обусловлена скоростью их растворения. Для удобства сравнения кинетика растворения силикатов, в кристаллической решетке которых содержатся ионы различных металлов, оценивается по скорости выноса SiO₂. Это хорошо иллюстрируется табл. 26, в которой приведены экспериментальные данные определения констант скорости растворения силикатов.

Необходимо подчеркнуть, что межфазовые процессы контролируют скорость процессов растворения не только силикатов, но и таких минералов, как кальцит и ангидрит. Растворение гипса, галита и подобных им соединений контролируется режимом диффузионного массопереноса [Ветер, 1980].

**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ СРЕДЫ СОВРЕМЕННОГО
СЕДИМЕНТО- И ЛИТОГЕНЕЗА**

Обширный фактический материал, накопленный к настоящему времени исследователями различных стран по геохимии природных вод, позволяет выделить основные специфические типы гидрогеохимических сред, под которыми понимается совокупность химических и геохимических параметров природных водных растворов, в условиях которых реализуются основные этапы седименто- и литогенеза.

Химический состав природных вод меняется в очень широких пределах — от ультрапресных вод атмосферных осадков до высококонцентрированных рассолов соляных озер и подземных вод застойного водного режима, включая, конечно, воды океанов.

**Природные воды, контролирующие выветривание и
мобилизацию вещества**

Атмосферные осадки. Атмосферные осадки являются важнейшим геохимическим агентом ландшафта, который имеет большое значение в развитии процессов выветривания и седиментогенеза. Это те первичные природные водные растворы, которые, взаимодействуя с поверхностными частями горных пород, формируют поверхностные и подземные воды.

Основными процессами, определяющими химический состав атмосферных осадков, считается ветровой вынос в атмосферу пыли с поверхности континентов, поступление в воздух солей с поверхности морей и океанов, современная вулканическая деятельность и искусственное загрязнение атмосферы отходами промышленных предприятий.

Многочисленные исследования, выполненные в районах морских побережий, дают основание заключить, что устойчивое, не эпизодическое влияние экваторий на химический состав атмосферных осадков распространяется не далее 200—250 км в глубь континента, а в горных районах — на порядок меньше [Зверев, 1962]. В то же время в атмосферных осадках постоянно присутствует небольшая часть солей океанического происхождения. На побережье Черного моря в районе Сочи—Красная Поляна [Там же] установлено закономерное уменьшение минерализации атмосферных осадков и содержания в них Cl и Na по мере удаления от береговой зоны (рис. 16).

Весьма значительная часть суши характеризуется такими климатическими и ландшафтно-географическими условиями, в которых влияние двух отмеченных процессов на состав атмосферных осадков выражено слабее. К подобным территориям, очевидно, следует отнести огромные пространства лесной и таежной зон, а также горные области. Разумеется, и здесь нельзя полностью исключить пылевое загрязнение атмосферы и поступление солей с поверхности. Но в этих условиях их влияние на состав атмосферных осадков можно считать относительно постоянным в пределах весьма обширных площадей. Тем не менее и здесь химический состав атмосферных осадков разнообразен и изменяется даже на небольших участках. Исходя из этого естественно предположить, что в определенных условиях химический состав атмосферных осадков испытывает активное и непосредственное влияние участка земной поверхности, на который они выпадают [Зверев, 1968].

Химический состав осадков формируется в результате совокупности процессов, которые приводят к удалению из атмосферы находящихся в ней веществ. Наибольшую роль в этом играет самая нижняя часть тропосферы (верхняя граница которой располагается на 50—100 м выше земной поверхности), так как

Рис. 16. Сравнительное содержание Cl в атмосферных осадках, выпавших на Черноморском побережье Кавказа в летние и зимние месяцы (по: [Зверев, 1962])

приповерхностная часть атмосферы наиболее богата продуктами механических, физико-химических и биологических процессов. Значительную роль при этом играет поступление солей в воздух при транспирации и испарении водных растворов из почвы, сопровождающееся выносом в атмосферу некоторых ионов [Зверев, Рубейкин, 1973].

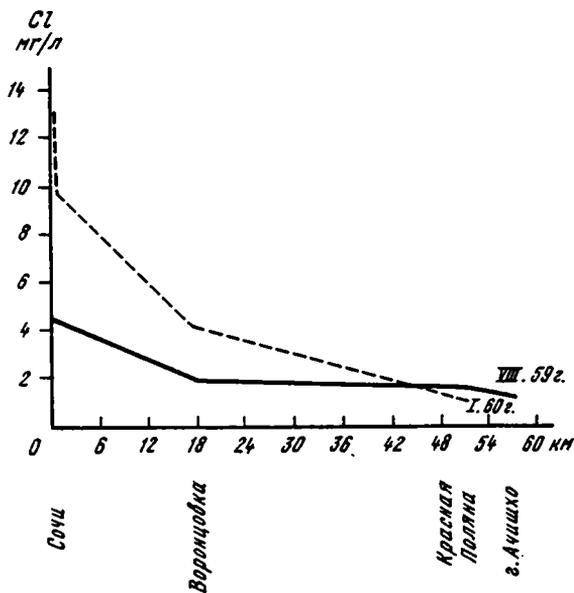
Изучение обширного материала по режиму химического состава атмосферных осадков, выпавших в различных местах, показывает, что в том или ином пункте земного шара вместе с атмосферными осадками выпадает примерно постоянное количество солей, определяемое прежде всего ландшафтно-геохимическими условиями данной местности. Таким образом, продуктивность участка поверхности Земли, обуславливающая насыщенность нижних слоев тропосферы химическими элементами, и состав выпадающих здесь осадков есть величина достаточно постоянная и, вероятно, может быть принята в качестве характеристики физико-географических условий наряду с другими показателями.

Определение среднего химического состава атмосферных осадков было проведено для отдельных зон и районов бывшего СССР, в пределах которых он формируется в зависимости от постоянных и близких между собой региональных факторов, объединяемых понятием геохимического ландшафта (кора выветривания, почвенный покров, растительность и др.) и обусловленных в первую очередь климатической зональностью. На этой территории по степени увлажненности выделены провинции, соответствующие климатическим зонам избыточного, достаточного, недостаточного увлажнения и сухой и высокогорной областей (Кавказ, Средняя Азия). Зона достаточного увлажнения, в свою очередь, подразделена на две области — Европейскую и Азиатскую.

Средняя минерализация и содержание отдельных компонентов в атмосферных осадках каждой зоны или области вычислялись как среднее взвешенное всех химических анализов атмосферных осадков этого региона по пунктам отбора проб (пункты с единичными пробами не учитывались). Всего для расчетов было использовано 1500 анализов, отобранных в 115 пунктах. Они показывают, что повсеместно, особенно в пределах европейской части, где климатическая зональность выражена наиболее резко, наблюдается закономерное увеличение минерализации атмосферных осадков с севера на юг, т.е. из зоны избыточного и достаточного увлажнения к более засушливым зонам. Одновременно происходит увеличение рН атмосферных осадков и содержание ионов Na^+ , Ca^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , HCO_3^- . В то же

время концентрация азотистых соединений (NH_4^- , NO_3^-) в атмосферных осадках всех

климатических зон, за исключением промышленных районов, примерно равна. В горных районах минерализация атмосферных осадков и концентрация отдельных компонентов значительно меньше, чем в контактирующих с ними климатических



зонах (горы Кавказа и зона недостаточного увлажнения, горы Средней Азии и сухая зона).

Всего для атмосферных осадков выделено пять основных типов гидрогеохимических сред, контролирующих мобилизацию (см. далее табл. 27).

Почвенные растворы. Важнейшим агентом гипергенных процессов являются почвенные растворы, химический состав которых в значительной степени определяется органической деятельностью в почвенных горизонтах. В соответствии с представлениями В.А. Ковды [1975] выделено четыре типа гидрогеохимических сред почвенных растворов, связанных с основными типами почв.

Подземные воды зоны активного водообмена. Наибольшую работу по гипергенному преобразованию вещества и его химической мобилизации осуществляют грунтовые воды и напорные подземные воды, относимые к зоне активного водообмена. Она охватывает самые верхние части земной коры, достигая 100—200 м в платформенных и 500—1000 м в горно-складчатых областях. Химический состав грунтовых вод тесным образом связан с климатической и ландшафтной зональностью. Детальное их исследование и определение среднего состава для различных ландшафтных зон выполнено С.Л. Шварцевым [1978].

Наименее минерализованы грунтовые воды районов с развитием многолетнемерзлых пород. Это связано с тем, что присутствие мерзлых пород препятствует активной инфильтрации атмосферных осадков и обуславливает более короткие пути миграции подземных вод и, следовательно, более активный водообмен.

Маломинерализованные грунтовые воды, формирующиеся в условиях тропических и субтропических областей, характеризуются наиболее высокой интенсивностью водообмена. Они имеют наиболее кислый состав среди вод других регионов и высокую среднюю концентрацию SiO_2 , достигающую 21,9 мг/л. Интенсивный вынос кремния в этих регионах и обуславливает широкое развитие латеритизации.

Грунтовые воды горных областей характеризуются дальнейшим увеличением минерализации по сравнению с названными выше провинциями. Интенсивность водообмена в этих районах также весьма высока, что связано с большой амплитудой абсолютных отметок областей питания и разгрузки. Для этого типа подземных вод зоны активного водообмена устанавливается довольно тесная связь их химического состава с литолого-минералогическими особенностями дренируемых горных пород.

Наименее минерализованы (40—100 мг/л) подземные воды, дренирующие различные типы магматических пород. Для этих вод характерны кислая среда (pH —5,5—7) и сравнительно высокие содержания кремния (в форме H_4SiO_4^0 — 30 мг/л и

более). Резко отличаются от них подземные воды, дренирующие карбонатные отложения. Они имеют значительно более высокую минерализацию (200—300 мг/л), характеризуются щелочной средой (pH —7,5—8) и минимальными концентрациями кремния (< 10 мг/л). Как бы промежуточное положение между ними занимают воды, дренирующие терригенные, осадочные и вулканогенно-осадочные отложения. Их минерализация обычно находится в интервале 100—300 мг/л; среда нейтральная (pH —7—7,5). Они обычно содержат достаточно высокие концентрации кремния (20—50 мг/л) и натрия (до 35 мг/л) [Зверев, 1983].

Наиболее минерализованы среди грунтовых вод подземные воды области умеренного климата на щитах и платформах. Сравнительно невысокая расчлененность рельефа обуславливает и невысокую интенсивность водообмена, и, как следствие, почти в 2 раза более высокую минерализацию по сравнению с другими регионами. Среди отдельных компонентов наибольшее увеличение испытывают

HCO_3^- , Ca^{2+} и Na^+ .

Особое место занимают грунтовые воды зоны континентального засоления, степень которого возрастает с увеличением недостаточности увлажнения. Высокая норма испарения существенно снижает интенсивность водообмена, что и приводит к

значительному увеличению концентрации большинства компонентов, формирующих химический состав подземных вод. В первую очередь это SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- . Средняя величина минерализации подземных вод зоны континентального засоления составляет 1250 мг/л, т.е. примерно в 5 раз выше, чем в среднем для грунтовых вод в районах избыточного увлажнения.

В случае, когда грунтовые воды дренируют хорошо растворимые породы, состав их будет несколько отличаться от зонального. Причем если для карбонатов это увеличение невелико, то для хорошо растворимых гипсов и особенно каменной соли химический состав подземных вод имеет аномальный состав, характеризуемый более высокой минерализацией и содержанием отдельных компонентов.

По гидрогеохимическим особенностям подземные воды, контролирующие гипергенез и мобилизацию вещества (см. далее табл. 27), подразделены на 12 основных типов, включая 5 типов гидрогеохимических сред для грунтовых вод и 7 — для подземных вод активного водообмена.

Природные воды, контролирующие перенос вещества в ходе седиментогенеза

Временные водотоки, или местный поверхностный сток. Местный поверхностный сток — это временные водотоки, образующиеся в период, когда поверхностный слой почвы находится в состоянии полной водонасыщенности. По П.П. Воронкову [1970], он включает в себя стекание атмосферных вод по поверхности элементарных водоемов и по местным дренам стока — микроручейковой сети. В большом количестве они обычно образуются в горных районах, где приурочиваются к различным расщелинам, промоинам и т.п. Временные водотоки недолговечны, их существование ограничивается обычно десятками часов. Количественно местный сток определяется путем расчленения гидрографов малых рек за период весеннего и осеннего половодий.

П.П. Воронков [1970] показал, что химический состав природных вод, формирующих местный сток, тесным образом связан с климатическими и ландшафтными особенностями регионов. В общих чертах особенности химизма вод, формирующих местный сток, во многом сходны с закономерностями химического состава атмосферных осадков и грунтовых вод.

Наименее минерализованы воды местного стока зоны избыточного увлажнения, характеризующейся тундро-таежным ландшафтом. Для них характерны и минимальные концентрации Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- и SO_4^{2-} . Несколько более мине-

рализованы воды местного стока зоны достаточного увлажнения лесного и лесостепного ландшафта. Они содержат наименьшие концентрации Cl^- . И наконец, наиболее минерализованы воды местного стока сухих зон. Они имеют наибольшие концентрации почти всех рассмотренных компонентов. В этом же направлении происходит и возрастание величины рН — от 5,5—6 для вод тундро-таежного ландшафта до 7—7,5 для степи и полустепи.

Время взаимодействия временных водотоков с горными породами относительно невелико, и поэтому содержание в них компонентов, входящих в состав пород, меньше, чем в постоянных водотоках и водоемах, расположенных в тех же природных (литологических, ландшафтных) условиях.

Временные водотоки, объединяемые понятием местный сток, являются начальным этапом транспортировки мобилизованного вещества от мест разрушения коренных материнских пород к бассейнам осадконакопления.

Всего по особенностям химического состава временные водотоки подразделены на пять типов гидрогеохимических сред, контролирующих начальный этап переноса вещества (см. далее табл. 27).

Реки. Поверхностные речные воды являются средой, в условиях которой осуществляется перенос продуктов выветривания к местам формирования основной массы осадков в морях, океанах и различных континентальных депрессиях, чаще всего занятых озерами, а также происходит осадконакопление в руслах и поймах рек. Поэтому речные воды следует рассматривать и как гидрогеохимическую среду современного седиментогенеза.

Формирование химического состава речных вод осуществляется в результате совместного действия следующих источников: атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков и подземных вод. Особенности химического состава речных вод во многом связаны с ландшафтно-климатическими и геолого-структурными особенностями водосборного бассейна. Наименьшие минерализации и концентрации большинства компонентов присущи рекам тундрового ландшафта зоны избыточного увлажнения. По мере движения на юг наблюдается закономерное увеличение содержания большинства компонентов и соответственно и минерализации, которая достигает 1 г/л и более в сухой зоне степных и полупустынных ландшафтов. Эта зависимость четко выдерживается как для меженных, так и для паводковых вод. Для крупных рек наблюдается постепенное увеличение содержания компонентов и минерализации вниз по течению.

Химический состав вод рек наиболее динамичен по сравнению с другими водопоявлениями. Его быстрая изменчивость во времени теснейшим образом связана с характером водного питания. В период снеготаяния и обильных атмосферных осадков основную массу речной воды составляют рассмотренные выше воды местного стока, что обуславливает наиболее низкую в течение года минерализацию и содержание компонентов. Максимальные концентрации компонентов и минерализации характерны для летней и зимней межени, когда питание рек происходит за счет разгрузки подземных вод. Роль подземного питания речных вод особенно велика в тех случаях, когда подземные воды дренируют хорошо растворимые гипсы или когда происходит разгрузка минерализованных глубоких вод. В этих случаях реки характеризуются аномальными по отношению к ландшафтно-климатическому фону составом и минерализацией.

Для Земли в целом минерализация речных вод и содержание в них химических компонентов колеблется в пределах двух порядков. Минерализация, например, изменяется от первых десятков миллиграмм до нескольких граммов в 1 л. Концентрация водородных ионов изменяется от 6,3 до 8,5. Наибольшие значения рН характерны для речных вод, дренирующих массивы изверженных щелочных горных пород.

По особенностям химического состава речные воды подразделены на шесть типов гидрогеохимических сред.

Природные воды, контролирующие седиментацию

Континенты. Седиментация в водной среде на континенте осуществляется во всех заполненных водой понижениях рельефа. Это и рассмотренные выше реки, где осадконакопление происходит как в руслах, так и в основном на пойме во время паводка, а также в постоянных водоемах, начиная от болот и кончая соляными озерами.

Б о л о т а. В зависимости от положения в рельефе и особенностей питания грунтовыми водами болота подразделяются на верховые, переходные и низинные. Последние приурочиваются к отрицательным формам рельефа, поймам рек, впадинам, первые характерны для водоразделов и пологих склонов. В тундро-таежной зоне преобладают верховые болота, в лесной — низинные.

Низинные болота, в питании которых основную роль играют грунтовые воды, имеют достаточно высокие минерализации, сопоставимые с грунтовыми водами этого района, и значения рН, близкие к нейтральным. Наименее минерализованы воды

верховых болот (6—24 мг/л), формирующиеся в основном за счет атмосферных осадков. Низкие значения рН этих вод объясняются высоким содержанием органических кислот.

Пресноводные и солоноватые озера. Четкая связь гидрохимических условий с природной ландшафтно-климатической зональностью, установленная для атмосферных, грунтовых и речных вод, выдерживается и для озер, состав которых формируется под влиянием поверхностных водотоков и подземных вод зоны активного водообмена, питающих озера. Наименее минерализованы озера тундрового и таежного ландшафтов, которым присущи крайне низкие концентрации всех компонентов и величины рН порядка 6—7. В пределах лесных ландшафтов в зоне избыточного увлажнения также могут быть встречены озера с крайне низкой минерализацией. В основном это характерно для заболоченных районов, например в Эстонии (оз. Кирикумэ с минерализацией 10—12 мг/л). В лесной зоне, относящейся к районам достаточного увлажнения, минерализация обычно выше и составляет 100—200 мг/л. Как правило, это гидрокарбонатные воды с рН — 6,5—7,5, т.е. равновесные с атмосферной CO_2 .

Близкие значения минерализации и содержания растворенных компонентов имеют озера горных ландшафтов. В то же время они больше, чем озера других ландшафтных зон, зависят от состава дренируемых пород. Так, минерализация воды в оз. Севан, дренирующем щелочные изверженные породы, составляет порядка 700 мг/л, а величины рН достигали 9,2.

Геохимический режим озер во многом зависит от их размеров и объема водной массы. Большие озера аккумулируют маломинерализованные воды во время паводков, являющихся основной приходной составляющей водного баланса озера. Крупные озера также меньше подвержены сезонным колебаниям химического состава.

Значительно более контрастен химический состав озер аридной зоны, для которых как величина минерализации, так и содержание отдельных компонентов могут колебаться в широких пределах. Многие озера аридной зоны характеризуются существенной изменчивостью химического состава по площади, например оз. Балхаш, минерализация воды которого в устье р. Или составляет 1,2 г/л, а в самой удаленной от него части — 5,2 г/л, т.е. увеличивается более чем в 4 раза.

Соляные озера. Наибольшей минерализацией и содержанием отдельных компонентов характеризуются соляные озера. В них концентрация ряда компонентов близка к насыщению и дальнейшее ее увеличение, обычно в результате процессов испарения, приводит к кристаллизации и образованию солей. В нашу задачу не входит рассмотрение особенностей галогенеза, детально изученного Н.С. Курнаковым, М.Г. Валяшко, А.И. Дзенс-Литовским и другими исследователями. Остановимся только на общей характеристике соляных озер в связи с изучением влияния гидрогеохимических условий на процессы седименто- и литогенеза.

Условия формирования состава соляных озер весьма сложны и обусловлены широким комплексом природных условий, которые включают климатические особенности региона, его гидрологический режим, состав пород и почв, слагающих его бассейны. В соответствии с принятой классификацией минеральных озер Курнакова—Валяшко выделяются карбонатные, сульфатные и хлоридные типы озер. Карбонатные озера образуются в районах выветривания алюмосиликатных пород. В результате сложных процессов метаморфизации в озерных водах в больших количествах накапливаются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ и формируются содовые воды

с высокими значениями рН (> 9). Специфическим районом распространения содовых озер является Кулундинская степь.

Сульфатные озера определяются накоплением в воде ионов SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и Mg^{2+} .

Озера этого типа имеют очень высокие минерализации, достигающие 250—

Реки. Поверхностные речные воды являются средой, в условиях которой осуществляется перенос продуктов выветривания к местам формирования основной массы осадков в морях, океанах и различных континентальных депрессиях, чаще всего занятых озерами, а также происходит осадконакопление в руслах и поймах рек. Поэтому речные воды следует рассматривать и как гидрогеохимическую среду современного седиментогенеза.

Формирование химического состава речных вод осуществляется в результате совместного действия следующих источников: атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков и подземных вод. Особенности химического состава речных вод во многом связаны с ландшафтно-климатическими и геолого-структурными особенностями водосборного бассейна. Наименьшие минерализации и концентрации большинства компонентов присущи рекам тундрового ландшафта зоны избыточного увлажнения. По мере движения на юг наблюдается закономерное увеличение содержания большинства компонентов и соответственно и минерализации, которая достигает 1 г/л и более в сухой зоне степных и полупустынных ландшафтов. Эта зависимость четко выдерживается как для меженных, так и для паводковых вод. Для крупных рек наблюдается постепенное увеличение содержания компонентов и минерализации вниз по течению.

Химический состав вод рек наиболее динамичен по сравнению с другими водопоявлениями. Его быстрая изменчивость во времени теснейшим образом связана с характером водного питания. В период снеготаяния и обильных атмосферных осадков основную массу речной воды составляют рассмотренные выше воды местного стока, что обуславливает наиболее низкую в течение года минерализацию и содержание компонентов. Максимальные концентрации компонентов и минерализации характерны для летней и зимней межени, когда питание рек происходит за счет разгрузки подземных вод. Роль подземного питания речных вод особенно велика в тех случаях, когда подземные воды дренируют хорошо растворимые гипсы или когда происходит разгрузка минерализованных глубоких вод. В этих случаях реки характеризуются аномальными по отношению к ландшафтно-климатическому фону составом и минерализацией.

Для Земли в целом минерализация речных вод и содержание в них химических компонентов колеблется в пределах двух порядков. Минерализация, например, изменяется от первых десятков миллиграмм до нескольких граммов в 1 л. Концентрация водородных ионов изменяется от 6,3 до 8,5. Наибольшие значения рН характерны для речных вод, дренирующих массивы изверженных щелочных горных пород.

По особенностям химического состава речные воды подразделены на шесть типов гидрогеохимических сред.

Природные воды, контролирующие седиментацию

Континенты. Седиментация в водной среде на континенте осуществляется во всех заполненных водой понижениях рельефа. Это и рассмотренные выше реки, где осадконакопление происходит как в руслах, так и в основном на пойме во время паводка, а также в постоянных водоемах, начиная от болот и кончая соляными озерами.

Б о л о т а. В зависимости от положения в рельефе и особенностей питания грунтовыми водами болота подразделяются на верховые, переходные и низинные. Последние приурочиваются к отрицательным формам рельефа, поймам рек, впадинам, первые характерны для водоразделов и пологих склонов. В тундро-таежной зоне преобладают верховые болота, в лесной — низинные.

Низинные болота, в питании которых основную роль играют грунтовые воды, имеют достаточно высокие минерализации, сопоставимые с грунтовыми водами этого района, и значения рН, близкие к нейтральным. Наименее минерализованы воды

верховых болот (6—24 мг/л), формирующиеся в основном за счет атмосферных осадков. Низкие значения рН этих вод объясняются высоким содержанием органических кислот.

Пресноводные и солоноватые озера. Четкая связь гидрохимических условий с природной ландшафтно-климатической зональностью, установленная для атмосферных, грунтовых и речных вод, выдерживается и для озер, состав которых формируется под влиянием поверхностных водотоков и подземных вод зоны активного водообмена, питающих озера. Наименее минерализованы озера тундрового и таежного ландшафтов, которым присущи крайне низкие концентрации всех компонентов и величины рН порядка 6—7. В пределах лесных ландшафтов в зоне избыточного увлажнения также могут быть встречены озера с крайне низкой минерализацией. В основном это характерно для заболоченных районов, например в Эстонии (оз. Кирикумэ с минерализацией 10—12 мг/л). В лесной зоне, относящейся к районам достаточного увлажнения, минерализация обычно выше и составляет 100—200 мг/л. Как правило, это гидрокарбонатные воды с рН — 6,5—7,5, т.е. равновесные с атмосферной CO_2 .

Близкие значения минерализации и содержания растворенных компонентов имеют озера горных ландшафтов. В то же время они больше, чем озера других ландшафтных зон, зависят от состава дренируемых пород. Так, минерализация воды в оз. Севан, дренирующем щелочные изверженные породы, составляет порядка 700 мг/л, а величины рН достигали 9,2.

Геохимический режим озер во многом зависит от их размеров и объема водной массы. Большие озера аккумулируют маломинерализованные воды во время паводков, являющихся основной приходной составляющей водного баланса озера. Крупные озера также меньше подвержены сезонным колебаниям химического состава.

Значительно более контрастен химический состав озер аридной зоны, для которых как величина минерализации, так и содержание отдельных компонентов могут колебаться в широких пределах. Многие озера аридной зоны характеризуются существенной изменчивостью химического состава по площади, например оз. Балхаш, минерализация воды которого в устье р. Или составляет 1,2 г/л, а в самой удаленной от него части — 5,2 г/л, т.е. увеличивается более чем в 4 раза.

Соляные озера. Наибольшей минерализацией и содержанием отдельных компонентов характеризуются соляные озера. В них концентрация ряда компонентов близка к насыщенности и дальнейшее ее увеличение, обычно в результате процессов испарения, приводит к кристаллизации и образованию солей. В нашу задачу не входит рассмотрение особенностей галогенеза, детально изученного Н.С. Курнаковым, М.Г. Валяшко, А.И. Дзенс-Литовским и другими исследователями. Остановимся только на общей характеристике соляных озер в связи с изучением влияния гидрогеохимических условий на процессы седименто- и литогенеза.

Условия формирования состава соляных озер весьма сложны и обусловлены широким комплексом природных условий, которые включают климатические особенности региона, его гидрологический режим, состав пород и почв, слагающих его бассейны. В соответствии с принятой классификацией минеральных озер Курнакова—Валяшко выделяются карбонатные, сульфатные и хлоридные типы озер. Карбонатные озера образуются в районах выветривания алюмосиликатных пород. В результате сложных процессов метаморфизации в озерных водах в больших количествах накапливаются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ и формируются содовые воды с высокими значениями рН (> 9). Специфическим районом распространения содовых озер является Кулундинская степь.

Сульфатные озера определяются накоплением в воде ионов SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и Mg^{2+} .

Озера этого типа имеют очень высокие минерализации, достигающие 250—

320 г/л, и значения рН, близкие к слабощелочным (7–8). Среди них следует назвать озера той же Кулундинской степи (Кучук), Крыма (Сакское), Кара-Богаз-Гол и др.

Хлоридные озера характеризуются преобладанием в растворе хлора и натрия. Часто они связаны с галогенными формациями, как Баскунчак, Индер, Мертвое море. Их минерализация может превышать 350 г/л.

Зона распределения соляных минеральных озер занимает области степей, полупустынь и пустынь. В Северном полушарии она полностью занимает аридную зону, а в Южном полушарии имеет меньшее распространение.

Океаны и внутренние моря. Основная масса осадочных пород имеет морской генезис, т.е. образуется в резко отличных от рассмотренного выше континентального блока гидрогеохимических условиях. Для океанической и морской воды между величиной солености и концентрацией макрокомпонентов, включая Bg и Sg , существует хорошо выраженное по вертикали и горизонтали постоянство соотношения [Гольберг, 1963; Виноградов, 1967]. Поэтому обычно в практике океанических исследований используют только показатель солености. Выделены формулы для соотношения между соленостью и, например, концентрацией хлора. К сожалению, это привело к резкому снижению фактического материала по химизму океанических и морских вод, необходимого для изучения гидрогеохимических процессов седименто- и литогенеза.

Средняя соленость Мирового океана составляет 34,7‰. В отдельных океанах она следующая: 36,3‰ — в Атлантическом, 34,8 — в Индийском, 34,3 — в Тихом и 34,1‰ — в Северном Ледовитом. Различие океанов по величине солености приводит к стратификации и вертикальной циркуляции вод, вызывая неоднородность гидрохимической структуры водной толщи. В Мировом океане выделяются восемь основных типов распределения солености [Химия океана, 1979].

Для полярных районов характерна достаточно однородная соленость при существенном опреснении поверхностной зоны. Для субполярных областей свойственны те же закономерности при более слабом опреснении верхней зоны. Умеренно тропический тип солености характеризуется высокими значениями у поверхности, опресненной прослойкой в промежуточном слое, возрастанием солености до глубины 2500—3000 м и едва заметным понижением ко дну. Тропический тип имеет такую же менее минерализованную прослойку, однако мощность верхней, более соленой толщи выше. Экваториальный тип изменения солености по вертикали и его близкий аналог — индомалайский тип характеризуются опреснением самых верхов водной толщи. Но уже на глубине в несколько сот метров она достигает максимальных значений. Присредиземноморский тип имеет высокосолёные зоны на промежуточных глубинах за счет вод, выносимых из морей средиземноморского бассейна. И наконец, североатлантический тип представляет собой трансформацию тропического и субтропического и характеризуется высокой соленостью на поверхности и отсутствием промежуточных опресненных вод.

Во внутренних морях стратификация солености значительно выше. Так, в Черном море она изменяется от 18‰ на поверхности до 25‰ в наиболее глубоких его частях, а в Балтийском — от 5—6‰ в поверхностных слоях и до 11—14‰ в отдельных впадинах. Для подобных морей характерно значительное опреснение, связанное с поступлением маломинерализованных вод с континента. Более высокая минерализация глубоких вод определяется придонным противотечением со стороны примыкающего океанического бассейна.

Распределение в водной толще таких компонентов, как O_2 , CO_2 , P , в значительной степени SiO_2 зависит от особенностей развития органической деятельности и отличается от закономерностей изменения солености и макрокомпонентов. Отметим только что концентрация SiO_2 в Атлантическом океане в несколько раз меньше, чем в Тихом и Индийском.

Специфическими гидрогеохимическими чертами характеризуются придонные

океанические воды рифтовых долин срединно-океанических хребтов в местах разгрузки подводных гидротерм: резко возрастает концентрация металлов и ряда других компонентов и снижается величина pH водной среды.

Аномальным химическим составом отличаются и отдельные впадины рифтовых долин (Атлантик в Красном море и др.), где соленость воды увеличивается до 100—200‰, обуславливаясь дренированием подводных гидротерм, связанных с галогенными формациями.

Все же перенос и седиментация в пределах океанического блока земной коры осуществляются в достаточно однородных условиях. Выделяется всего четыре наиболее характерных типа гидрогеохимических сред переноса и седиментации.

Природные воды, контролирующие процессы литогенеза

С процессами литогенеза связаны практически все типы подземных вод. Это и иловые воды осадков, контролирующие диагенез, и физически и химически связанные воды горных пород, с которым связан элизионный катагенез, и свободные гравитационные подземные воды, обуславливающие развитие инфильтрационного катагенеза.

Диагенез. И л о в ы е в о д ы о с а д к о в к о н т и н е н т а л ь н ы х в о д о е м о в. Хорошо известно, что в процессе седиментации вместе с осаждающимся обломочным материалом захватываются и придонные воды, которые после образования осадка становятся иловыми. Это очень важный этап седиментолитогенеза, который знаменует начало преобразования мобилизованного и осажденного материала в породу. В отличие от мобилизации, переноса и собственно седиментации, когда вода находится в постоянном активном круговороте, вынося продукты преобразования, с момента образования осадка иловые, а затем поровые воды длительное время законсервированы в определенном объеме вновь образуемой породы, что приводит к длительному взаимодействию жидкой и твердой фаз.

Для верхних частей осадка устанавливается четкая зависимость увеличения концентрации водородных ионов при переходе от вод бассейна седиментации к иловым водам, а затем и к поровым вниз по разрезу до глубины 20—50 м. Это связано с интенсивным аэробным брожением захороненной с осадком органики, в результате чего выделяются CO_2 и H_2S . Так, для Каспийского моря pH меняется от 8,3 в придонном слое до 5,4 на глубине 20—30 м.

В оз. Севан в естественных условиях до начала массовых пусков воды pH поровых вод составлял 7,45—8 против 9,2 озерной воды [Грабовников, Зверев, 1960].

Иловые воды современных пойменных и русловых отложений рек — это сравнительно маломинерализованные природные водные растворы; чаще всего это гидрокарбонатные кальциевые воды. Для большинства иловых вод речных отложений характерно высокое содержание кремниевой кислоты (50—70 мг/л).

Иловые воды донных отложений современных болот и пресноводных озер также являются маломинерализованными водными растворами. Химизм иловых вод современных донных отложений континентальных водоемов и водотоков нельзя рассматривать в отрыве от состава вод озер, болот или рек. Их сравнение (рис. 17) показывает, что во всех случаях общая минерализация и содержания отдельных компонентов в иловых водах выше, чем в водах соответствующего бассейна или реки. Это говорит о том, что процесс взаимодействия между иловыми водами и минеральным веществом осадка приводит к переходу из твердой в жидкую фазу целого ряда компонентов.

Всего для континентального блока земной коры выделено 11 основных типов гидрогеохимических сред в гумидной зоне и 10 — в аридной.

И л о в ы е в о д ы м о р е й и о к е а н о в. Химический состав иловых вод современных осадков морей и океанов в основном соответствует водам бассейна седиментации, т.е. они достаточно однородны, особенно по величине солености и содержанию Cl и Na. Различия в характере кислотно-щелочного состояния и в содержании ряда компонентов связаны в основном с морфоструктурными особенностями дна

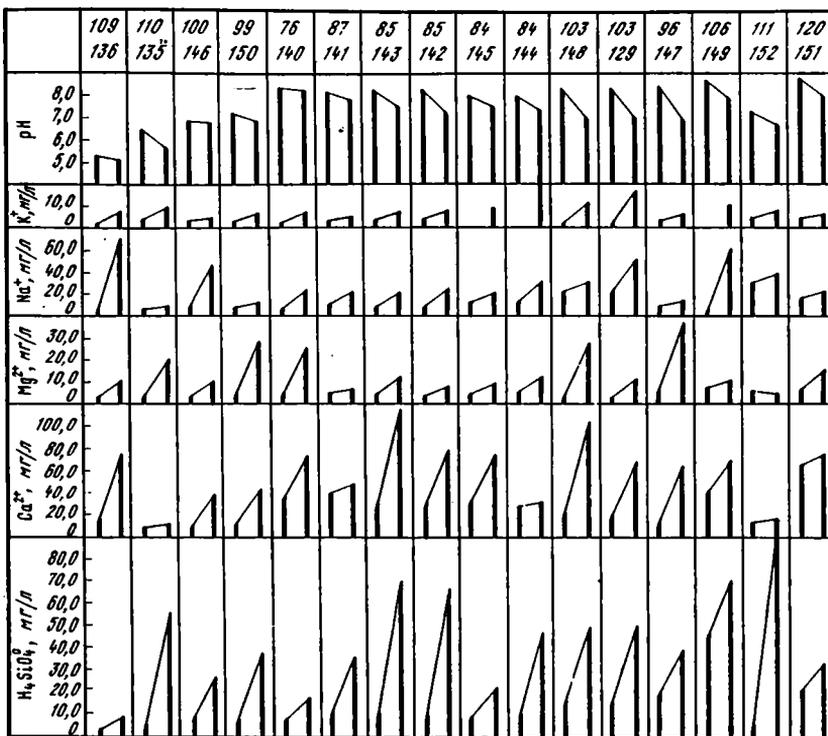


Рис. 17. Изменение величины pH и концентраций K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и $H_4SiO_4^0$ от поверхностных вод бассейнов современного осадконакопления к иловым водам тех же водоемов

109, 136 — Набадское болото (здесь и далее первая цифра — номер пробы поверхностных вод, вторая — иловых); 110, 135 — болото Григолетти; 100, 146 — р. Бжуджа, русло; 99, 150 — р. Натанеби, русло; 76, 140 — р. Риони, верховье, русло; 87, 141 — р. Риони, низовье, русло; 85, 143 — р. Хоби, русло; 85, 142 — р. Хоби, пойма; 84, 145 — р. Ингури, русло; 84, 144 — р. Ингури, пойма; 103, 148 — р. Супса, русло; 103, 129 — р. Супса, пойма; 96, 147 — р. Чаквисцкали, русло; 106, 149 — р. Хевисцкали, русло; 111, 152 — оз. Имнати; 120, 151 — оз. Малое Нарionali

ч положением относительно береговой линии, т.е. с интенсивностью поступления терригенного материала и накоплением органического вещества, биогенные процессы деструкции которого и являются основным механизмом метаморфизации иловых вод. Наиболее тесно с этим связано изменение концентрации SO_4^{2-} , которое в результате сульфатредукции существенно уменьшается вниз по разрезу осадков материкового склона.

Более изменчив состав иловых вод окраинных и внутренних морей, имеющих большей частью (за исключением вод Красного моря и Персидского залива) соленость ниже, чем воды океана. Их осадки обычно характеризуются обогащением органическим веществом и более высокими темпами седиментации, что приводит к изменению щелочно-кислотного окислительного состояния среды иловых вод и соответственно к изменению концентрации элементов с переменной валентностью.

Всего для иловых вод океанического блока, которые в целом, как уже сказано выше, характеризуются высокой выдержанностью, выделено четыре основных типа гидрогеохимических сред.

Катагенез и метагенез. Элизийный катагенез. Процессы катогенеза и метагенеза тесным образом связаны с подземными водами, с которыми породы находятся в постоянном взаимодействии, начиная с момента их образования в бас-

сейнах аккумуляции, или, иначе говоря, с поровыми водами. Химический состав поровых вод в значительной степени унаследован от иловых вод осадка, претерпев, конечно, по мере погружения определенные изменения. В основном они подразделяются на две большие группы: поровые воды континентальных образований, минерализация которых не превышает 10 г/л, и морских, для которых она составляет 30–40 г/л.

В ходе геологической истории поровые воды глинистых отложений в зависимости от состава подземных вод соседних водоносных горизонтов могут претерпевать рассолонение, что характерно для верхних гидродинамических зон, или засоление. Последнее обычно характеризует районы распространения высококонцентрированных гравитационных рассолов. Иловые воды галогенных формаций составляют особую группу. Их минерализация превышает 300 г/л.

По мере погружения осадка и закрытия пористости поровые воды отжимаются в близлежащие хорошо проницаемые коллекторы. Этот элизивный процесс является одним из механизмов формирования подземных вод глубинных водоносных горизонтов.

Всего выделено три основных типа гидрогеохимических сред поровых вод, контролирующих процессы элизивного катагенеза. Рассольный катагенез и метагенез охарактеризованы лишь одним типом гидрогеохимических сред каждый.

И н ф и л ь т р а ц и о н н ы й к а т а г е н е з. Химический состав подземных вод, контролирующих инфильтрационный катагенез, во многом определяется их гидродинамическими условиями. Обычно для платформенных областей, что детально показано на примере Русской и Восточно-Сибирской платформ, выделяются зоны активного, замедленного и весьма замедленного водообмена [Игнатович, 1950; Каменский и др., 1959; Крайнов, Швец, 1980; и многие другие]. Нами рассматривается также переходная между первыми двумя зонами сравнительно активного водообмена [Макаренко, 1948].

В общем случае нижняя граница зоны активного водообмена проходит несколько ниже местных базисов дренирования, т.е. на Русской платформе где-то в интервале глубин 100–200 м от земной поверхности. Подземные воды этой зоны обычно мало минерализованы (менее 1 г/л) и имеют $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ -состав. Лишь в водоносных комплексах, связанных с хорошо растворимыми гипсами и галитом, их минерализация возрастает от 1,5–2 до 20–70 г/л.

Ниже зоны активного водообмена до глубины 100–200 м ниже уровня океана расположена зона сравнительно активного водообмена, в водах которой содержание большинства компонентов и минерализация возрастают. Последняя составляет 1–5, реже – 10–15 г/л, тип воды при этом обычно становится хлоридно-натриевым.

Нижняя граница зоны замедленного водообмена находится на уровне дна окраинных и внутренних морей. На севере и северо-западе Русской платформы это составляет 500 м ниже уровня моря, а на юге – до 2000 м. Как и верхняя зона, она может включать водоносные комплексы разновозрастных образований – от кайнозойских до докембрийских. Минерализация воды в этой зоне возрастает весьма значительно и может достигать 50 г/л и более, а в районах распространения галогенных формаций – и до 300 г/л. Состав вод в этой зоне довольно выдержанный – хлоридно-натриевый.

Зона весьма затрудненного водообмена на Русской платформе находится глубже 1000–2000 м и включает водоносные горизонты палеозойских и верхнепротерозойских отложений. Это хлоридные натриевые рассолы с минерализацией более 100 г/л. В наиболее глубоких частях разреза они переходят в хлоридные натриево-кальциевые и реже – кальциево-натриевые с минерализацией до 300 г/л.

Еще более крепкие рассолы встречаются на Восточно-Сибирской платформе в Ангаро-Ленском артезианском бассейне, где они связаны с галогенно-карбонатными отложениями палеозоя, имеют минерализацию 300–400 г/л и характеризуются высоким содержанием всех катионов (более 20 г/л) и хлора. Еще более концентрированы внутрисолевые рассолы.

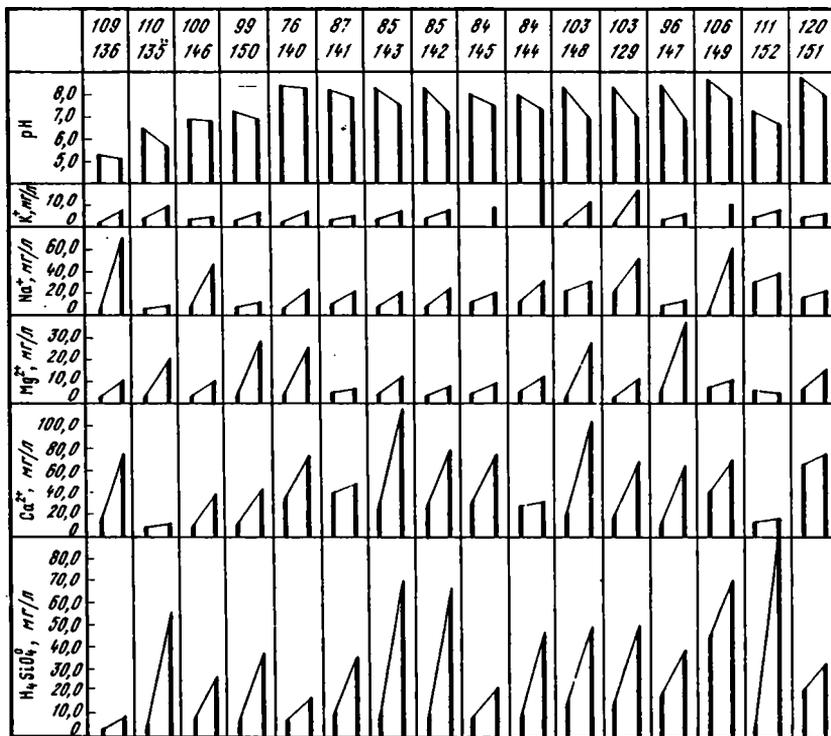


Рис. 17. Изменение величины pH и концентраций K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и H_4SiO_4 от поверхностных вод бассейнов современного осадконакопления к иловым водам тех же водоемов

109, 136 — Набадское болото (здесь и далее первая цифра — номер пробы поверхностных вод, вторая — иловых); 110, 135 — болото Григолетти; 100, 146 — р. Бжуджа, русло; 99, 150 — р. Натанеби, русло; 76, 140 — р. Риони, верховье, русло; 87, 141 — р. Риони, низовье, русло; 85, 143 — р. Хоби, русло; 85, 142 — р. Хоби, пойма; 84, 145 — р. Ингури, русло; 84, 144 — р. Ингури, пойма; 103, 148 — р. Супса, русло; 103, 129 — р. Супса, пойма; 96, 147 — р. Чаквисцали, русло; 106, 149 — р. Хевисцали, русло; 111, 152 — оз. Имнати; 120, 151 — оз. Малое Нарionali

ч положением относительно береговой линии, т.е. с интенсивностью поступления терригенного материала и накоплением органического вещества, биогенные процессы деструкции которого и являются основным механизмом метаформизации иловых вод. Наиболее тесно с этим связано изменение концентрации SO_4^{2-} , которое в результате сульфатредукции существенно уменьшается вниз по разрезу осадков материкового склона.

Более изменчив состав иловых вод окраинных и внутренних морей, имеющих большей частью (за исключением вод Красного моря и Персидского залива) соленость ниже, чем воды океана. Их осадки обычно характеризуются обогащением органическим веществом и более высокими темпами седиментации, что приводит к изменению щелочно-кислотного окислительного состояния среды иловых вод и соответственно к изменению концентрации элементов с переменной валентностью.

Всего для иловых вод океанического блока, которые в целом, как уже сказано выше, характеризуются высокой выдержанностью, выделено четыре основных типа гидрогеохимических сред.

Катагенез и метагенез. Элизийный катагенез. Процессы катогенеза и метагенеза тесным образом связаны с подземными водами, с которыми породы находятся в постоянном взаимодействии, начиная с момента их образования в бас-

сейнах аккумуляции, или, иначе говоря, с поровыми водами. Химический состав поровых вод в значительной степени унаследован от иловых вод осадка, претерпев, конечно, по мере погружения определенные изменения. В основном они подразделяются на две большие группы: поровые воды континентальных образований, минерализация которых не превышает 10 г/л, и морских, для которых она составляет 30–40 г/л.

В ходе геологической истории поровые воды глинистых отложений в зависимости от состава подземных вод соседних водоносных горизонтов могут претерпевать рассолонение, что характерно для верхних гидродинамических зон, или засоление. Последнее обычно характеризует районы распространения высококонцентрированных гравитационных рассолов. Иловые воды галогенных формаций составляют особую группу. Их минерализация превышает 300 г/л.

По мере погружения осадка и закрытия пористости поровые воды отжимаются в близлежащие хорошо проницаемые коллекторы. Этот элизионный процесс является одним из механизмов формирования подземных вод глубинных водоносных горизонтов.

Всего выделено три основных типа гидрогеохимических сред поровых вод, контролирующих процессы элизионного катагенеза. Рассольный катагенез и метагенез охарактеризованы лишь одним типом гидрогеохимических сред каждый.

И н ф и л ь т р а ц и о н н ы й к а т а г е н е з. Химический состав подземных вод, контролирующих инфильтрационный катагенез, во многом определяется их гидродинамическими условиями. Обычно для платформенных областей, что детально показано на примере Русской и Восточно-Сибирской платформ, выделяются зоны активного, замедленного и весьма замедленного водообмена [Игнатович, 1950; Каменский и др., 1959; Крайнов, Швец, 1980; и многие другие]. Нами рассматривается также переходная между первыми двумя зонами сравнительно активного водообмена [Макаренко, 1948].

В общем случае нижняя граница зоны активного водообмена проходит несколько ниже местных базисов дренирования, т.е. на Русской платформе где-то в интервале глубин 100–200 м от земной поверхности. Подземные воды этой зоны обычно мало минерализованы (менее 1 г/л) и имеют $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ -состав. Лишь в водоносных комплексах, связанных с хорошо растворимыми гипсами и галитом, их минерализация возрастает от 1,5–2 до 20–70 г/л.

Ниже зоны активного водообмена до глубины 100–200 м ниже уровня океана расположена зона сравнительно активного водообмена, в водах которой содержание большинства компонентов и минерализация возрастают. Последняя составляет 1–5, реже – 10–15 г/л, тип воды при этом обычно становится хлоридно-натриевым.

Нижняя граница зоны замедленного водообмена находится на уровне дна окраинных и внутренних морей. На севере и северо-западе Русской платформы это составляет 500 м ниже уровня моря, а на юге – до 2000 м. Как и верхняя зона, она может включать водоносные комплексы разновозрастных образований – от кайнозойских до докембрийских. Минерализация воды в этой зоне возрастает весьма значительно и может достигать 50 г/л и более, а в районах распространения галогенных формаций – и до 300 г/л. Состав вод в этой зоне довольно выдержанный – хлоридно-натриевый.

Зона весьма затрудненного водообмена на Русской платформе находится глубже 1000–2000 м и включает водоносные горизонты палеозойских и верхнепротерозойских отложений. Это хлоридные натриевые рассолы с минерализацией более 100 г/л. В наиболее глубоких частях разреза они переходят в хлоридные натриево-кальциевые и реже – кальциево-натриевые с минерализацией до 300 г/л.

Еще более крепкие рассолы встречаются на Восточно-Сибирской платформе в Ангаро-Ленском артезианском бассейне, где они связаны с галогенно-карбонатными отложениями палеозоя, имеют минерализацию 300–400 г/л и характеризуются высоким содержанием всех катионов (более 20 г/л) и хлора. Еще более концентрированы внутрисолевые рассолы.

Химический состав подземных вод горно-складчатых областей существенно отличается от платформенных как по содержанию основных компонентов, так и по составу растворенных газов. Наибольшее распространение имеют азотные термальные и углекислые воды.

Углекислые воды широко распространены в структурах альпийской системы, а также в прилегающих к этим структурам зонах эпиплатформенного орогенеза. Происхождение углекислоты в подземных водах этого типа связано с метаморфическим разложением карбонатсодержащих пород, с дегазацией глубоких зон коры и мантии с очагами магматизма. Углекислые воды формируются в артезианских бассейнах пластово-трещинных вод в осадочных и вулканогенно-осадочных породах, в бассейнах трещинно-жильных вод в кристаллических и метаморфических, а также наложенных в их пределах впадин, заполненных осадочными породами. По химическому составу они весьма разнообразны: гидрокарбонатные кальциевые, гидрокарбонатные натриевые, гидрокарбонатно-хлоридные натриевые, хлоридные натриевые и др., но все они характеризуются величинами pH порядка 6–6,7.

С углекислыми водами обычно связываются [Овчинников, 1970; и др.] наиболее активные преобразования минерального вещества на стадиях катагенеза и метагенеза. Крупные, в основном молодые, гидрогеологические структуры, содержащие углекислые воды, характеризуются вертикальной гидрогеохимической зональностью, выражаемой сменой геохимических типов вод с глубиной: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, Cl-Na [Крайнов, Швец, 1980].

Зона распространения азотных термальных вод охватывает структуру альпийской системы и районов эпиплатформенного орогенеза, которые характеризуются глубокими зонами дробления, способствующими проникновению инфильтрационных подземных вод в глубокие прогретые горизонты земной коры [Барабанов, Дислер, 1968].

С.Р. Крайнов и В.М. Швец [1980] выделяют следующие структуры и типы азотных термальных вод: бассейны трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород со щелочными, маломинерализованными $\text{HCO}_3\text{-Na}$ - и $\text{SO}_4\text{-Na}$ -водами, бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод в вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах с маломинерализованными, щелочными $\text{HCO}_3\text{-Na}$ -, $\text{SO}_4\text{-Na}$ - и Cl-Na -водами; бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод в осадочных карбонатных и песчано-глинистых породах краевых и межгорных впадин с минерализацией до 2 г/л и разнообразных типов ($\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$) и бассейны трещинно-жильных вод в вулканогенно-осадочных породах зон тектонической активизации вдоль морских побережий, где формируются минерализованные (до 35 г/л) Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na и термальные воды [Кононов, 1983].

Всего для инфильтрационного катагенеза выделено 13 типов гидрогеохимических сред.

В пределах горных сооружений процессы инфильтрационного катагенеза связаны с гидродинамической зоной глубокой циркуляции ниже местных базисов дренирования. В районах альпийской складчатости, в том числе и на Кавказе, воды глубокой циркуляции обычно обогащены углекислотой.

Общая схема соотношения отдельных этапов осадочного процесса с природными водами

В табл. 27 приведены суммарные результаты соотношения отдельных этапов осадочного процесса с природными водами. Хорошо видно, что все типы природных вод (атмосферных, поверхностных, подземных и морских) связаны с каким-либо одним, реже – с двумя (перенос и седиментация) этапами седименто- и литогенеза.

Многообразие химического состава отдельных типов природных вод, в свою очередь, определяет изменчивость гидрогеохимических сред отдельных этапов осадочного процесса: мобилизации, контролируемой атмосферными осадками и грунтовыми

Таблица 27

Гидрогеохимические среды современного осадочного процесса

Стадии и этапы осадочного процесса	Процессы седиментации и литогенеза и типы природных вод	Ландшафтно-климатические зоны, почвы, вмещающие породы, химический тип вод, палеогеографические обстановки осадконакопления, современное структурное положение	Минерализация, г/л	pH	Гидрогеохимический тип вод
1	2	3	4	5	6
Гипергенез и мобилизация	Атмосферные осадки	Избыточного и недостаточного увлажнения	0,02	4,0-6,0	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na, N}_2, \text{O}_2$
		Недостаточного увлажнения	0,04-0,05	4,5-6,0	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na, N}_2, \text{O}_2$
		Сухая	0,1-0,2	5,5-6,5	$\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na-Ca, N}_2, \text{O}_2$
		Морских побережий	0,04-0,05	5,0-6,5	$\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na, N}_2, \text{O}_2$
		Высокогорных областей	0,025-0,035	4,0-6,0	$\text{HCO}_3\text{-Ca-Na, N}_2, \text{O}_2$
	Почвенные растворы	Кислые аллитные и каолинитовые (красноземы и т.п.)	До 0,1	3,0-4,5	Орг. к-ты, Ca-Na, N ₂ , O ₂ , CO ₂
		Кислые сиплитные (подзолы и т.п.)	До 1	4,0-7	Орг. к-ты, Ca-Na, N ₂ , O ₂ , CO ₂
		Нейтральные и слабощелочные сиплитные (бурые и т.п.)	1-3	7-8	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca, N}_2, \text{O}_2$
		Нейтральные и слабощелочные монтмориллоновые (черноземы и т.п.)	1-10	7-8,5	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca, N}_2, \text{O}_2$
	Грунтовые воды	С развитой многолетней мерзлотой	1,0-0,175	6,5-7,0	$\text{HCO}_3\text{-Ca, N}_2, \text{O}_2$
		Субтропическая и тропическая	0,1-0,2	6,0-6,5	$\text{HCO}_3\text{-Na-Ca-SiO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$
		Достаточного увлажнения			
на платформах и щитах		0,3-0,4	6,5-7,0	$\text{HCO}_3\text{-Ca, N}_2, \text{O}_2$	
горно-складчатых сооружений		0,15-0,25	7,0-7,5	$\text{HCO}_3\text{-Ca, N}_2, \text{O}_2$	
Сухая	1,0-3,0	7,5	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca, N}_2, \text{O}_2$		

Т а б л и ц а 27 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	
Гипергенез и мобилизация	Подземные воды активного водообмена	Осадочные песчано-глинистые	0,2-0,5	7,0-8,0	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂	
		Вулканогенно-осадочные	0,2-0,5	7,5-8,5	HCO ₃ -Ca-Na, N ₂ , O ₂	
		Осадочные карбонатные	0,2-0,6	7,5-8,5	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂	
		Осадочные сульфатные	До 25	7,5-8,0	SO ₄ -Ca, N ₂ , O ₂	
		Осадочные галогенные	До 300	6,5-7,5	Cl-Na, N ₂ , O ₂	
		Метаморфические	0,1-0,4	6,5-7,5	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂	
		Магматические	0,05-0,3	6,5-7,5	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂	
Перенос континентальный	Временные водотоки и местный поверхностный сток	Избыточного увлажнения	0,01-0,25	7,5	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	
		Достаточного увлажнения	0,05-0,10	6,0-6,5	HCO ₃ -Ca	
		Недостаточного увлажнения	0,150-0,25	6,5-7,0	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	
		Сухая	0,25-0,50	7,0-7,5	SO ₄ -HCO ₃ -Cl-Na-Ca	
		Горная	0,05-0,50	6,0-6,5	HCO ₃ -Ca	
		Реки	Избыточного увлажнения	0,01-0,20	6,0-7,5	HCO ₃ -Ca
	Достаточного увлажнения	0,1-0,5	7,0-7,5	HCO ₃ -Ca		
	Недостаточного увлажнения	0,3-1,0	7,5-8,0	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Na		
	Сухая	1,0-3,0	7,5-8,0	SO ₄ -Cl-HCO ₃ -Na-Ca		
	Горная	0,05-0,25	7,0-8,5	HCO ₃ -Ca-Na		
	Тропическая, влажная	0,02-0,30	6,5-7,0	HCO ₃ -Ca-Na		
	Перенос морской	Внутренние моря	-	5,0-32,0	7,75-8,5	Cl-Na, Cl-SO ₄ -Na
		Океаны	Поверхностная	33,0-37,0	7,75-8,5	Cl-Na, min Si, насыщ. CaCO ₃
	Промежуточная и глубинная		33,0-37,0	7,75-8,5	Cl-Na, Si > 3 мгл/л, ненасыщ. CaCO ₃	

Седimentация континентальная гумидная	Временные водотоки	Горная и предгорная	0,05–0,10	6,0–6,5	HCO ₃ –Ca
	Реки	Избыточного увлажнения	0,01–0,200	6,0–7,5	HCO ₃ –Ca
		Достаточного увлажнения	0,01–0,50	7,0–7,5	HCO ₃ –Ca
		Горная	0,05–0,25	7,0–8,5	HCO ₃ –Ca–Na
		Тропическая, влажная	0,02–0,20	6,5–7,0	HCO ₃ –Ca–Na
	Болота	Избыточного увлажнения			
		верховые болота	0,01–0,05	7,0–8,5	HCO ₃ –Ca
	низинные болота	0,01–0,35	6,0–7,0	HCO ₃ –Ca	
Озера	Избыточного увлажнения	0,02–0,08	6,0–7,0	HCO ₃ –Ca–Na	
	Достаточного увлажнения	0,05–0,25	7,0–8,0	HCO ₃ –Ca	
	Горная	0,05–0,8	7,5–8,5	HCO ₃ –Na–Ca	
	Тропическая	0,025–0,6	7,5–8,5	HCO ₃ –Ca–Na	
	Прибрежно-лагунная	1,0–34,0	7,5–8,5	Cl–Na	
Реки	Недостаточного увлажнения	0,7–1,0	7,5–8,0	HCO ₃ –SO ₄ –Ca–Na	
	Сухая	1,0–3,0	7,5–8,0	SO ₄ –Cl–HCO ₃ –Na–Ca	
Седimentация континентальная аридная	Соленоватые озера	Карбонатные	1,5–10	8,5–10,5	HCO ₃ –Na
		Сульфатные	1,5–10	8,5–9,0	SO ₄ –Na
		Сульфатно-хлоридные	1,5–10	8,5–9,0	SO ₄ –Cl–Na
		Хлоридные	1,5–10	7,5–8,5	Cl–Na
	Соляные озера	Карбонатные	До 300	8,5–11,5	HCO ₃ –SO ₄ –Na
		Сульфатные	До 325	7,5–9,5	SO ₄ –Mg–Na
		Сульфатно-хлоридные	До 325	8,0–9,0	Cl–SO ₄ –Na
		Хлоридные	До 350	7,0–8,0	Cl–Na

Т а б л и ц а 27 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	
Седimentация морская	Внутренние моря	—	До 35	7,7–8,5	Cl-Na, N ₂ , O ₂	
	Океаны	—	33–37	7,7–8,5	Cl-Na, N ₂ , O ₂	
	Рифтовые долины	—	33–37		Cl-Na, N ₂ , O ₂ , NH ₄ , CO ₂	
	Рифтовые впадины, связанные с га- логенными форма- циями	—	До 300		Cl-Na	
Диалез континентальный гумидный	Реки	Избыточного увлажнения	0,075–0,15	6,0–6,5	HCO ₃ -Ca	
		Достаточного увлажнения	0,25–0,50	6,5–7,0	HCO ₃ -Ca	
		Горная	0,1–0,25	6,5–7,5	HCO ₃ -Ca-Na	
		Тропическая	0,05–0,20	6,5–7,0	HCO ₃ -Ca-Na	
	Болота	Избыточного увлажнения				
		верховые болота	0,005–0,075	3,5–5,0	HCO ₃ -Ca	
		низинные болота	0,025–0,30	5,0–6,0	HCO ₃ -Ca	
	Озера	Избыточного увлажнения	0,020–0,08	5,5–6,5	HCO ₃ -Ca-Na	
		Достаточного увлажнения	0,05–0,30	6,5–7,5	HCO ₃ -Ca	
		Горная	0,05–0,50	7,0–8,5	HCO ₃ -Na-Ca	
		Тропическая	0,025–0,60	7,0–8,0	HCO ₃ -Na-Ca	
		Прибрежно-лагунная	1,0–34,0	7,0–8,5	Cl-Na	

Диagenез континентальный аридный	Реки	Недостаточного увлажнения	0,3-1,0	7,0-7,5	HCO ₃ -SO ₄ -Cl-Na-Ca
		Сухая	1,0-3,0	7,0-7,5	SO ₄ -Cl-HCO ₃ -Na
	Соленоватые озера	Карбонатные	1,5-10	7,5-9,5	HCO ₃ -Na
		Сульфатные	1,5-10	7,0-8,0	SO ₄ -Na
		Сульфатно-хлоридные	1,5-10	6,5-7,5	SO ₄ -Cl
		Хлоридные	1,5-10	6,5-7,5	Cl-Na
Соляные озера	Карбонатные	До 300	8,0-10	HCO ₃ -CO ₃ -Na	
	Сульфатные	До 325	7,0-9,0	SO ₄ -Mg-Na	
	Сульфатно-хлоридные	До 325	7,5-8,5	Cl-SO ₄ -Na	
	Хлоридные	До 350	6,5-7,5	Cl-Na	
Диagenез морской	Внутренние моря	-	До 41	7,0-8,0	Cl-Na, N ₂ , CO ₂ , NH ₄
	Океаны	-	32-37	7,0-8,0	Cl-Na, N ₂ , CO ₂
	Рифтовые долины	-	32-37	7,0-8,0	Cl-Na, N ₂ , CO ₂ , NH ₄
	Рифтовые впадины, связанные с гало- генными форма- циями	-	200 и более		Cl-Na, N ₂ , CO ₂ , NH ₄
Катагенез эпизональный	Поровые воды	Осадочные бассейны континентального генезиса	До 10	7,0-8,5	HCO ₃ -SO ₄ -Cl-Na-Ca, NH ₄ , N ₂
		Осадочные бассейны морского генезиса	До 40	6,5-7,5	Cl-Na, NH ₄ , N ₂
		Галогенные формации	До 350	5,5-7,5	Cl-Ca-Na, NH ₄ , N ₂

Т а б л и ц а 27 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Катагенез рассольный	Седиментационные рассолы	Галогенные формации	До 700		Cl-Ca-Na-Mg, NH ₄ , N ₂
Катагенез инфильтрационный на платформах	Подземные воды замедленного и весьма замедленного водообмена	Осадочные бассейны континентального генезиса	До 10	6,5-7,5	O ₂ , N ₂ , HCO ₃ -Ca, SO ₄ -Ca-Na
		Осадочные бассейны морского генезиса лишённые галогенных формаций развития галогенных формаций	До 70 До 320	6,5-7,5 6,5-7,5	O ₂ , N ₂ , Cl-Na CH ₄ , N ₂ , H ₂ S, Cl-Na
Катагенез инфильтрационный в горно-складчатых областях	Углекислые воды глубокой циркуляции	Гидрокарбонатные	1,9-4,0	6,0-6,5	CO ₂ , HCO ₃ -Ca-Mg-(Na)
		Горячие сложного состава	До 6,5	7,5-8,5	CO ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCO}_3\text{-SO}_4 \\ \text{Cl-HCO}_3 \end{array} \right\}$ Na
		Гидрокарбонатные натриевые	До 10	6,5-7,5	CO ₂ , HCO ₃ -Cl-Na
		Гидрокарбонатно-хлоридные натриевые	6-25	6,0-6,5	CO ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCO}_3\text{-Cl} \\ \text{Cl-HCO}_3 \end{array} \right\}$ Na
		Хлоридные натриевые	20-35	6,5-7,0	CO ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl-HCO}_3 \end{array} \right\}$ Na

Азотные термы глубокой циркуляции	Кристаллические	1	8,9-9,6	$N_2 \left\{ \begin{array}{l} HCO_3(CO_3) \\ SO_4-Cl \end{array} \right\} Na$	
	Вулканогенные и вулканогенно-осадочные	2	8,0-9,0	$N_2 \left\{ \begin{array}{l} NCO_3(CO_3) \\ SO_4-Cl \end{array} \right\} Na$	
	Песчано-глинистые краевых и межгорных площадок	2	7,0-8,0	$N_2, SO_4-HCO_3-Ca, SO_4-Cl-Na$ $N_2 \quad \quad \quad HCO_3-Cl-Na$	
	Вулканогенно-осадочные морских побережий	До 70	7,5-8,5	$N_2, CH_4, H_2S, Cl \left\{ \begin{array}{l} Ca-Na \\ Na-Ca \end{array} \right.$	
Метагенез	Подземные воды застойного режима	Глубокие части осадочных бассейнов	200	5-8,5	$CH_4, N_2, CO_2, Cl-Na-Ca$

водами; переноса, связанного с временными и постоянными поверхностными водоотоками, а также морями и океанами; седиментации, происходящей в реках, болотах, разнообразных озерах, морях и океанах; диагенеза, связанного с иловыми водами современных осадков рек, озер, болот, морей и океанов; катагенеза, контролируемого широким комплексом подземных вод зон сравнительно активного, замедленного и весьма замедленного водообмена на платформах и в краевых прогибах, а также углекислыми и азотными водами в пределах горно-складчатых областей; метагенеза, связанного с подземными водами застойного водного режима глубоких зон седиментационных бассейнов, и, наконец, гипергенеза, определяемого подземными водами зоны активного водообмена.

Приведенный анализ показывает, что наибольшая контрастность гидрогеохимических условий характеризует осадочный процесс в пределах континентального блока земной коры, для которого можно выделить как минимум 9 различных гидрохимических сред мобилизации, 13 гидрогеохимических сред переноса, 25 сред седиментации, столько же сред диагенеза. Океанический блок земной коры имеет значительно меньший набор гидрогеохимических сред: всего лишь по четыре типа сред переноса, седиментации и диагенеза.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

НАПРАВЛЕННОСТЬ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА ОТДЕЛЬНЫХ ЭТАПАХ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Чтобы глубже понять изменения, происходящие с минеральным веществом, необходимо проследить весь историко-геологический комплекс условий реализации процессов его взаимодействия с природными водами, состав и особенности которых объединены в понятие гидрогеохимических сред, характеризующих определенными термодинамическими равновесиями в системе вода–порода, контролирующими генетически связанные процессы минералообразования и формирования химического состава природных вод.

Основным методом изучения подобных процессов является термодинамический анализ равновесно-неравновесных состояний между природными водами и минеральным веществом, а также выявления наиболее вероятных направлений изменения минерального вещества в условиях различных гидрогеохимических сред [Зверев, 1983], где реализуются отдельные этапы осадочного процесса.

Химическое выветривание и мобилизация вещества

Мобилизация вещества в соответствии с идеями Н.М. Страхова [1963] является первым этапом формирования осадочных горных пород. Она осуществляется в результате механического и химического выветривания. Последнее – часть общего природного процесса разрушения горных пород верхних частей земной коры, приводящего к выравниванию рельефа. Выветривание заключается в изменении минералогического и химического состава породы в новых термодинамических условиях в результате взаимодействия в системе порода–вода–газ–органическое вещество [Гинзбург, 1963; Казанский, 1969; Келлер, 1963; Щербаков, 1968; Педро, 1971; Loughman, 1969].

Как уже было сказано, первичный водный раствор, который взаимодействует с выветриваемой породой, – это атмосферные осадки. Существенным фактором

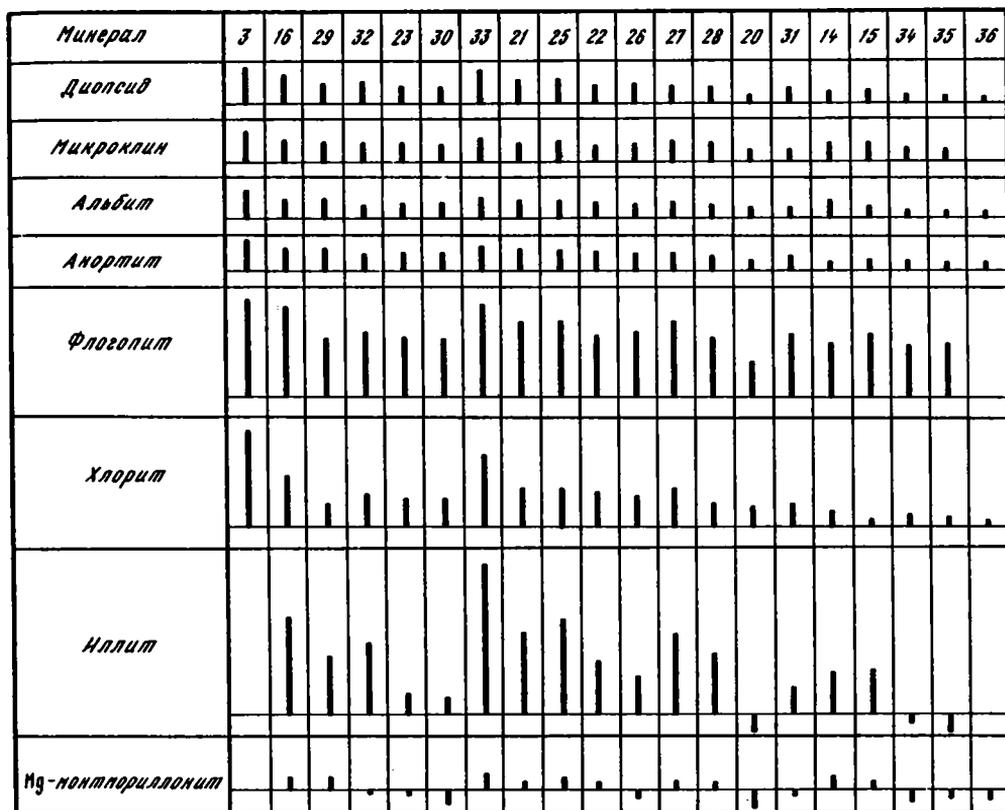


Рис. 18. Сравнительная оценка степени неравновесности между подземными водами зоны активного водообмена и некоторыми породообразующими силикатами

3 — атмосферные осадки; источники: 16, 29 — из гранодиоритов в бассейне р. Авадхара, 32 — из гранитоидов Дзирульского массива, 23 — из элювия Дзирульского массива, 30 — из порфириров в бассейне р. Риони, 33 — из андезитобазальтов в бассейне р. Бжуджи, 21, 25 — из вулканогенно-осадочных отложений в бассейне р. Бжуджи, 22 — из коры выветривания порфириров в районе Зеленого мыса, 26, 27 — из коры выветривания порфириров в бассейне р. Чаквисцали, 28 — из глинистых сланцев в бассейне р. Авадхара, 20 — из глинистых сланцев в бассейне р. Риони, 31 — из песчано-глинистых отложений в бассейне р. Риони, 14 — из известняков р. Черная, 15 — из известняков р. Речкисцали; скважины: 34 — Гуляркари, 35 — Челаиди, 36 — Оквари

химического выветривания являются также почвенные растворы, подземные воды зоны активного водообмена, циркулирующие выше местных базисов дренирования.

Термодинамический анализ гидрогеохимических процессов включает оценку равновесно-неравновесных состояний между природными водами и наиболее распространенными породообразующими минералами (кварц, кальцит, полевые шпаты, плагиоклазы, пироксены, слюда, глинистые минералы) путем вычисления показателя неравновесности, а также построения диаграмм полей устойчивости алюмосиликатов в координатах активностей микрокомпонентов природных вод (K, Na, Ca, Mg), а также иона H^+ и молекул кремнекислоты. В основу этого анализа положены результаты изучения химического состава атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена Западной Грузии [Зверев, Тимофеев, 1976; Зверев, 1983].

Оценка степени неравновесности природных вод Западной Грузии с отдельными минералами выполнена путем рассмотрения реакций растворения карбонатов и сульфатов кальция и доломита, гидролитического разложения диопсида и каолинитизации калиевого полевого шпата, альбита, анортита, флогопита, хлорита, иллита, Mg-монтмориллонита и гиббситизации каолинита.

Результаты оценки показателей неравновесности атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена, контролирующих процессы мобилизации, приведены на рис. 18, где высоте столбика соответствует сравнительная степень неравновесности воды по отношению к названным минералам.

Из расчетов, как и следовало ожидать, вытекает, что наибольшей неравновесностью со всеми пороодообразующими минералами обладают атмосферные осадки.

Подземные воды зоны активного водообмена также неравновесны с большинством пороодообразующих минералов. Наибольшую степень неравновесности с пороодообразующими силикатами и карбонатами имеют подземные воды кристаллических и метаморфических пород Большого Кавказа, далее следуют подземные воды карбонатных и терригенных вулканогенно-осадочных пород.

Менее агрессивны грунтовые и напорные воды четвертичных отложений Колхидской низменности, циркулирующие ниже местных базисов дренирования и относимые нами к зоне сравнительно активного водообмена.

Высокая степень неравновесности атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена по отношению к пороодообразующим минералам обуславливает интенсивный переход таких химических элементов, как K, Na, Ca, Mg, Si, Fe, из твердой в жидкую фазу, что наряду с высокими темпами водообмена обуславливает значительные показатели выноса этих элементов и в конечном итоге интенсивное преобразование минерального вещества. Направление же преобразования силикатов и конечные продукты реакций определяются гидрогеохимической средой – химическим составом природных вод, взаимодействующих с породой.

Для теоретического определения вероятного направления преобразования минерального вещества в различных типах природных вод, контролирующих процессы химического выветривания и мобилизации, использованы диаграммы устойчивости алюмосиликатных минералов в координатах логарифмов отношений активностей соответствующего металла к водороду и $H_4SiO_4^0$, предложенных в свое время Р.М. Гаррелсом [Гаррелс, Крайст, 1968].

Для получения наиболее полного представления о характере преобразования минерального вещества рассмотрены диаграммы для следующих систем (рис. 19): $HCl-H_2O-SiO_2-Al_2O_3-K_2O$, $HCl-H_2O-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$, $HCl-H_2O-CO_2-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ и $HCl-H_2O-CO_2-SiO_2-Al_2O_3-CaO$ [Helgeson et al., 1969]. Эти диаграммы позволяют оценить влияние следующих параметров, характеризующих гидрогеохимические среды: концентрации ионов H^+ , K^+ , Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также содержание $H_4SiO_4^0$, т.е. элементов, входящих в состав основных пороодообразующих минералов, на особенности изменения минерального вещества и сделать следующие выводы.

Из диаграммы (см. рис. 19), построенной в координатах $lg(a_{K^+}/a_{H^+})$ и $lg a_{H_4SiO_4^0}$, следует, что калиевый полевой шпат в подземных водах активного водообмена в большинстве случаев неустойчив и может преобразовываться от гиббсита в средах атмосферных осадков до гидрослюд в подземных водах, дренирующих массивы гранитоидов, и каолинита в других типах подземных вод зоны активного водообмена.

Диаграммы, построенные в координатах соответственно $lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$, $lg(a_{Mg^{2+}}/a_{H^+}^2)$ и $lg(a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2)$ (см. рис. 19), показывают, что плагиоклазы, а также магниевые алюмосиликаты в природных водах зоны активного водообмена неустойчивы. В средах атмосферных осадков конечным продуктом гидролиза Na-, Mg- и Ca-алюмосиликатов является гиббсит. В подземных водах зоны активного водообмена стабильным может быть как каолинит, так и монтмориллонит.

Все это в первую очередь объясняется особенностями взаимодействия в системе вода–порода. Маломинерализованные воды атмосферных осадков имеют высокую

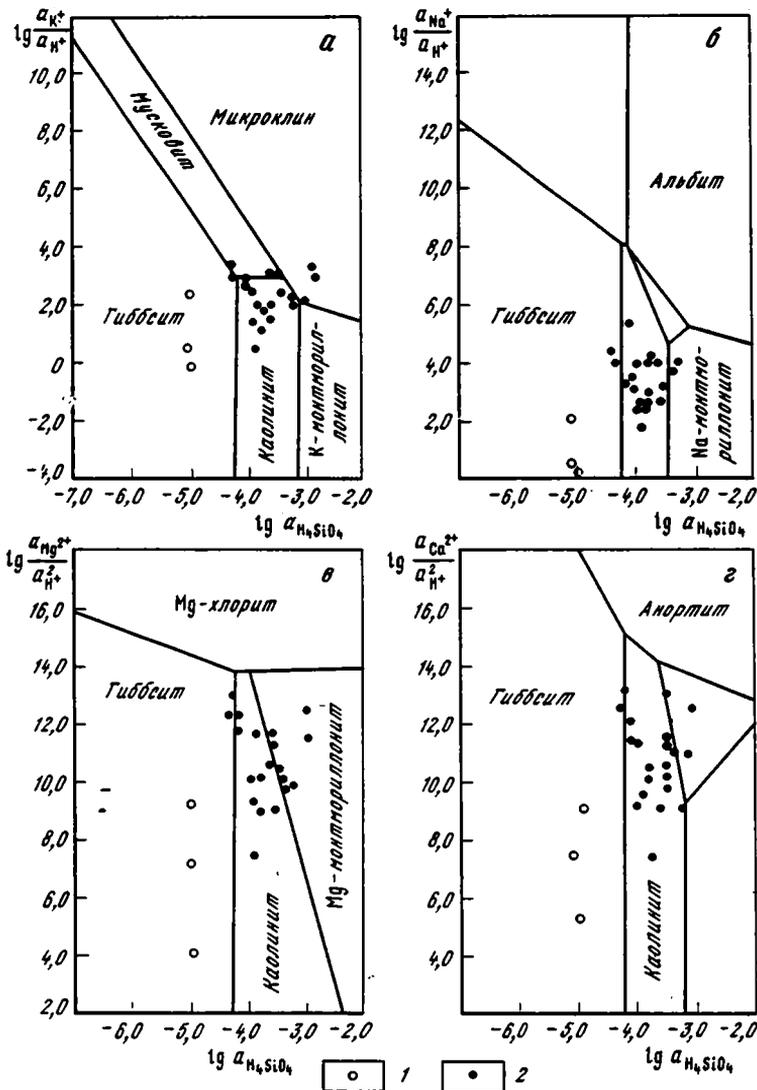


Рис. 19. Диаграмма равновесия в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по составу природных вод, контролирующих химическое выветривание

Системы: а — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, б — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$, з — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$.

1 — атмосферные осадки; 2 — подземная вода зоны активного водообмена выше местных базисов дренирования

концентрацию водородных ионов и крайне низкие содержания других химических элементов, присутствующих в горных породах. В подобных условиях происходит наиболее полное преобразование алюмосиликатных минералов, заканчивающееся выносом всех химических элементов и накоплением гидроксида алюминия. Эти же гидрогеохимические условия сохраняются в так называемой зоне промывного режима, что приводит к интенсивному выносу SiO_2 , накоплению алюминия и образованию гиббситовых кор выветривания. По мере накопления в подземных водах катионов металлов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и кремнекислоты, поступающих в воды в результате их метасоматического замещения водородом, агрессивность подземных вод, как было

Таблица 28

Теоретическое соотношение между гидрогеохимическими средами подземных вод и минеральными ассоциациями Западной Грузии

Гидрохимическая среда	Время взаимодействия воды и минерального вещества	Минеральная ассоциация теоретически		
		равновесная	близкая к равновесию	неравновесная
Атмосферные осадки	Часы	<i>Gb</i>	<i>Klt</i>	<i>Ab, An, Mcr, Fe, Di, En, Ant, Mu, Phl, Mnt, Cal, Q</i>
Подземные воды зоны активного водообмена	Десятки-сотни лет	<i>Klt</i>	<i>Mnt, Q</i>	<i>Ab, An, Mcr, Fo, Di, En, Ant, Trm, Mu, Phl, Clt, Cal</i>
Подземные воды зоны сравнительно активного водообмена	Тысячи лет	<i>Mnt, Il, Q</i>	<i>Klt, Trm, Mu</i>	<i>Ab, An, Fo, Di, En, Ant, Phl, Clt, Cal</i>
Подземные воды зоны замедленного водообмена	Десятки тысяч лет	<i>Mnt, Il, Q</i>	<i>Klt, Mcr, Mu, Ab, Trm, Cal</i>	<i>An, Phl, Clt, Fo, Di, En, Ant</i>
Подземные углекислые воды глубокой циркуляции		<i>Klt, Q</i>	<i>Mnt, Cal</i>	<i>Il, Ab, An, Mcr, Mu, Phl, Clt, Fo, Di, En, Ant</i>

показано выше, падает и алюмосиликаты подвергаются все менее глубоким преобразованиям.

Таким образом, наблюдается тесная связь между изменением минерального состава горных пород и подземных вод в ходе их фильтрации. Подземные воды в результате взаимодействия с минеральным веществом горных пород изменяют свой состав; эти измененные воды, в свою очередь, будут взаимодействовать с теми же породами, но уже по другой схеме. В результате подобных последовательных реакций возможно возникновение определенной минералогической зональности породообразующих минералов в зоне действия атмосферных и инфильтрационных вод. Это хорошо подтверждается как наблюдаемой в природных условиях зональностью кор выветривания [Гинзбург, 1963; Никитина и др., 1971], так и результатами физико-математического моделирования на ЭВМ [Кашик, Карпов, 1978].

На основании термодинамического анализа, проведенного для выделенных гидрогеохимических сред, контролирующих процессы современного выветривания, можно выделить теоретически равновесные, близкие к равновесию и неравновесные минеральные ассоциации. Равновесные ассоциации – это термодинамически равновесные с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами группы минералов. Под "близкими к равновесным" нами понимаются сравнительно близкие к равновесию метастабильные минеральные ассоциации, которые в силу низкой агрессивности гидрогеохимических сред к соответствующим минералам могут существовать в этих средах длительное время без изменения. Неравновесные минеральные ассоциации – совокупность высоконеравновесных с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами минералов. Результаты этого анализа приведены в табл. 28, которая показывает, что для гидрогеохимических сред атмосферных осадков равновесным минералом является гипсбит, метастабильным – каолинит, а остальные рассмотренные породообразующие минералы неравновесны. В гидрогеохимических средах, характеризующих подземные воды зоны активного водообмена, равновесным минералом является каолинит, а метастабильным – монтмориллонит. Большинство же породообразующих минералов в средах подземных вод зон активного водообмена неравновесно.

Следует подчеркнуть, что так называемые неравновесные и особенно метастабильные минералы могут сохраняться в земной коре весьма значительные с

геологической точки зрения отрезки времени. С одной стороны, это объясняется особенностями фильтрации подземных вод, которые во многих породах имеют несплошной, трещинный характер, реализуясь по локальным, хорошо проницаемым зонам, в результате чего значительные массы горных пород с подземными водами не контактируют, с другой – уже рассмотренными выше особенностями взаимодействия воды и породы, при которых начальные преобразования на границе раздела твердой и жидкой фаз происходят сравнительно быстро, а затем существенно замедляются в связи с образованием вторичных равновесных с жидкой фазой вторичных минеральных продуктов, наличие которых лимитирует дальнейшее преобразование твердой фазы диффузионной кинетикой.

Перенос, седиментация и диагенез

Следующими после мобилизации этапами осадочного процесса являются транспортировка выветрелого на водосборных площадях минерального вещества и накопление его в конечных водоемах стока. Непосредственно к ним примыкает диагенез, протекающий под влиянием иловых вод. Транспортировка и осаждение минерального вещества происходят в водной среде, т.е. на этих стадиях вещество находится в постоянном взаимодействии с природными водами, характеризуемыми разнообразными гидрогеохимическими средами. По классификации Г. Мюллера [1971], подобное преобразование вещества в пресноводной обстановке носит название акватолиза, в минерализованных водах – гальмиролиза.

Термодинамический анализ процессов взаимодействия минерального вещества с природными водами в ходе переноса, акватолиза, гальмиролиза и начального диагенеза включает дифференциацию различных типов природных вод по степени их термодинамической неравновесности с основными породообразующими минералами, что позволяет установить, в каких гидрогеохимических средах при прочих равных условиях тот или иной минерал может более интенсивно преобразовываться.

В качестве твердой фазы рассмотрены основные породообразующие минералы, присутствующие практически во всех современных осадках. Для CaCO_3 и SiO_2 , кальцита и кварца оценены реакции растворения; для диопсида – реакция полного гидротермического разложения; для микроклина, альбита, анортита, флогопита, хлорита и иллита – реакция каолинитообразования. Результаты оценки приведены в табл. 29 и на рис. 20 и 21.

Кратко остановимся на особенностях изменения показателей агрессивности по отношению к названным минералам для наиболее характерных типов поверхностных и иловых вод, контролирующих перенос, осадконакопление и начальный диагенез.

Воды верховьев горных рек, осуществляющих начальную транспортировку вещества, недонасыщены кальцитом и кварцем. Воды низовьев рек, контролирующих дальнейшую транспортировку, в большинстве случаев близки к насыщению CaCO_3 и SiO_2 . Лишь в отдельных реках они недонасыщены последним.

Воды бассейнов современной седиментации, связанные с болотами, резко недонасыщены кальцитом, а связанные с прибрежными лагунами и озерами Колхиды, наоборот, равновесны с ним.

Иловые воды большинства современных бассейнов седиментации (кроме болот и связанных с ними озер, воды которых недонасыщены CaCO_3) находятся в равновесии как с кальцитом, так и с кварцем.

Речные воды – среды переноса мобилизованного материала – в большинстве своем неравновесны с диопсидом.

Среди бассейнов осадконакопления наиболее неравновесны с диопсидом воды болот. Значительно менее неравновесны воды стариц и Черного моря. В то же время диопсид устойчив в среде маломинерализованных и минерализованных озер Западной Грузии.

Все иловые воды донных осадков бассейнов современного осадконакопления нерав-

Таблица 29

Степень насыщенности поверхностных и иловых вод Западной Грузии кальцитом и кварцем

Место отбора пробы	Номер пробы	Ионное произведение активности CaCO_3 в равновесии с кальцитом	Степень насыщенности кальцитом	Концентрация (моль/л) в равновесии с кварцем	Степень насыщенности кварцем
1	2	3	4	5	6
Река Бжуджа	100	-10,53	Недосыщен	$8,25 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Бжуджа	146	-9,19	"	$2,78 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Река Хоби	85	-8,37	Насыщен	$7,49 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Хоби	142	-8,36	"	$6,88 \cdot 10^{-4}$	Пересыщен
Река Супса	103	-8,702	Недосыщен	$1,43 \cdot 10^{-4}$	Недосыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Супса	138	-8,697	"	$4,93 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Река Риони, верховье	76	-7,946	Пересыщен	$5,93 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Риони	140	-7,442	Сильно пересыщен	$1,71 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Река Ингури	84	-8,731	Недосыщен	$1,85 \cdot 10^{-4}$	"
Иловые воды песчаных пойменных отложений р. Ингури	144	-8,797	"	$4,59 \cdot 10^{-4}$	Слабо пересыщен
Иловые воды глинистых пойменных отложений р. Ингури	145	-9,058	"	$1,81 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Река Чаквисцкали	96	-8,861	"	$1,49 \cdot 10^{-4}$	Недосыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Чаквисцкали	147	-9,146	"	$3,94 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Река Хевисцкали	106	-7,671	Пересыщен	$4,47 \cdot 10^{-4}$	Пересыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Хевисцкали	149	-7,84	"	$7,05 \cdot 10^{-4}$	"
Река Риони, низовье	87	-8,136	Слабо пересыщен	$5,18 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен
Иловые воды пойменных отложений р. Риони	141	-8,32	Насыщен	$3,57 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Болото Григолетти	110	-11,645	Сильно недосыщен	$1,49 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен
Иловые воды болота Григолетти	135	-10,579	То же	$5,83 \cdot 10^{-4}$	Пересыщен
Озеро Имнати	111	-9,579	"	$2,09 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен

Таблица 29 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Иловые воды донных отложений оз. Имвати	152	-10,352	То же	$9,16 \cdot 10^{-4}$	Пересыщен
Озеро Малое Наринали	120	-7,267	Сильно пересыщен	$1,74 \cdot 10^{-4}$	Насыщен
Иловые воды донных отложений оз. Малое Наринали	151	-8,53	Насыщен	$3,02 \cdot 10^{-4}$	"
Озеро Палеостоми	121	-7,48	Сильно пересыщен	$7,61 \cdot 10^{-5}$	Недосыщен
Иловые воды донных отложений оз. Палеостоми	153	-7,9	Пересыщен	$2,79 \cdot 10^{-4}$	Насыщен

новесны с диопсидом. Наиболее неравновесны иловые воды болот. Далее идут иловые воды русловых и пойменных отложений верховьев рек. Значительно более близки к равновесию иловые воды современных отложений в низовьях рек.

По отношению к калиевому полевому шпату, альбиту и анортиту показатели неравновесности всех растворенных типов поверхностных и иловых вод имеют отрицательные значения, т.е. преобразования этих минералов могут осуществляться в ходе переноса, отложения и начального диагенеза. Наиболее неравновесны со всеми названными минералами воды болот и верховьев рек, наименее – воды озер и стариц. Флогопит, так же как и рассмотренные выше минералы, неравновесен со всеми изученными типами вод.

Несколько иной характер имеют показатели неравновесности различных типов природных вод с широко распространенным в глинистой фракции современных осадков хлоритом, с которым речные, болотные, а также иловые воды всех бассейнов осадконакопления в той или иной мере неравновесны. Подобный же характер имеют процессы взаимодействия между жидкой фазой и хлоритом в средах минерализованных озер, лагун и Черного моря, а также некоторых пресноводных озер Колхиды.

Наиболее резко изменяются показатели неравновесности природных вод с иллитом. Высоко неравновесны с ним воды болот, верховьев горных рек, а также иловые воды болот. В среде же лагун, минерализованных озер Колхиды, придонных вод Черного моря, а также в иловых водах этих водоемов и низовьев рек Большого Кавказа иллит равновесен с жидкой фазой.

Из всех рассмотренных минералов наиболее стабильным является Mg-монтмориллонит. Лишь воды болот, некоторых горных рек и иловые воды болот неравновесны с этим минералом. В гидрогеохимических средах других водотоков, водоемов и иловых водах большинства осадков Mg-монтмориллонит равновесен с жидкой фазой.

Таким образом, оценка равновесно-неравновесных состояний поверхностных вод, контролирующих процессы переноса, осадконакопления и начального диагенеза, с основными породообразующими минералами показывает, что в речных водах и в ходе переноса должно главным образом продолжаться гидrolитическое разложение породообразующих силикатов и алюмосиликатов. В бассейнах седиментации в ходе акватоллиза и гальмиролиза характер и направление их преобразования резко различны в зависимости от гидрогеохимического режима водоемов, и, наконец, на этапе начального диагенеза взаимодействие иловых вод с осадком существенно меняется по сравнению с акватоллизом и гальмиролизом, что связано с интенсивным преобразованием органического вещества осадка, приводящего к значительному подкислению среды.

Наиболее неравновесны со всеми породообразующими минералами воды верховьев горных рек, показатели неравновесности которых близки к атмосферным осадкам и временным поверхностным водотокам. Вниз по течению неравновесность постепенно

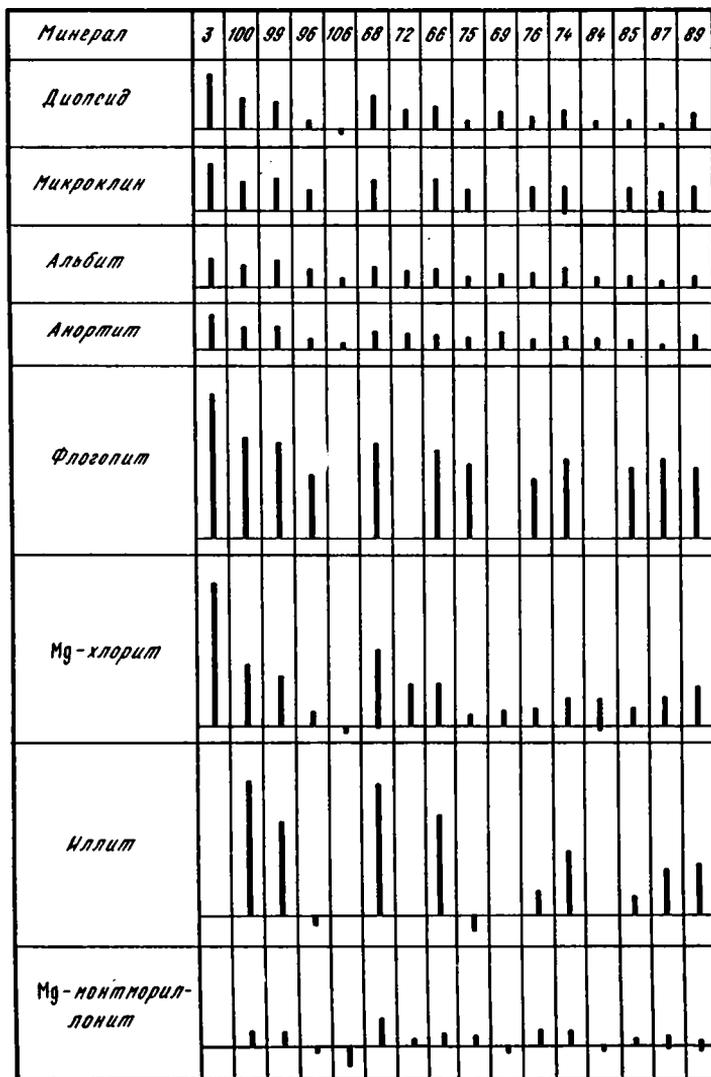


Рис. 20. Сравнительная оценка степени неравновесности между речными водами и некоторыми основными породообразующими силикатами

3 — атмосферные осадки; реки: 100 — Бжуджа; 99 — Натанеби; 96 — Чаквисцкали; 106 — Хевисцкали; 68 — Гвадра; 72 — Гализга; 66 — Авадхара; 75 — Дзирула; 69 — Ингури, верховье; 76 — Риони, верховье; 74 — Черная; 84 — Ингури, низовье; 85 — Хоби; 87 — Риони, низовье; 89 — Пичора

снижается, что связано с увеличением рН среды. Так, в верховьях р. Кодори рН составляет 7,45, в 50 км ниже истоков оно увеличивается до 7,7, а в устье — до 7,95. Наблюдаемое снижение концентрации водородных ионов является результатом подщелачивания среды, происходящего при гидролизе взвешенных частиц породообразующих алюмосиликатов.

Весьма специфичными гидрогеохимическими условиями обладают карстовые реки Большого Кавказа. Вследствие низких концентраций $H_4SiO_4^0$ в их гидрогеохимических средах возможно даже гидrolитическое разложение каолинита.

Рис. 21. Сравнительная оценка степени неравновесности между поверхностными водами различных водоемов и некоторыми основными породообразующими силикатами
 Пробы: 3 — атмосферные осадки, 109 — Набедское болото, 110 — болото Григолетти, 111 — оз. Ивнати, 119 — оз. Гулькар, 120 — оз. Малое Нарнонали, 115 — старица в долине р. Пичора, 116 — озеро на пойменной террасе р. Рюни, 117 — старица на пойменной террасе р. Ингури, 121 — оз. Палеостом, 122 — прибрежная лагуна Малтаква

Седimentация выветрелого материала, поступающего из области мобилизации в область современного осадконакопления — Колхидскую низменность и акваторию Черного моря, происходит уже в новых и часто резко отличающихся равновесно-неравновесных с породообразующими алюмосиликатами гидрогеохимических условиях.

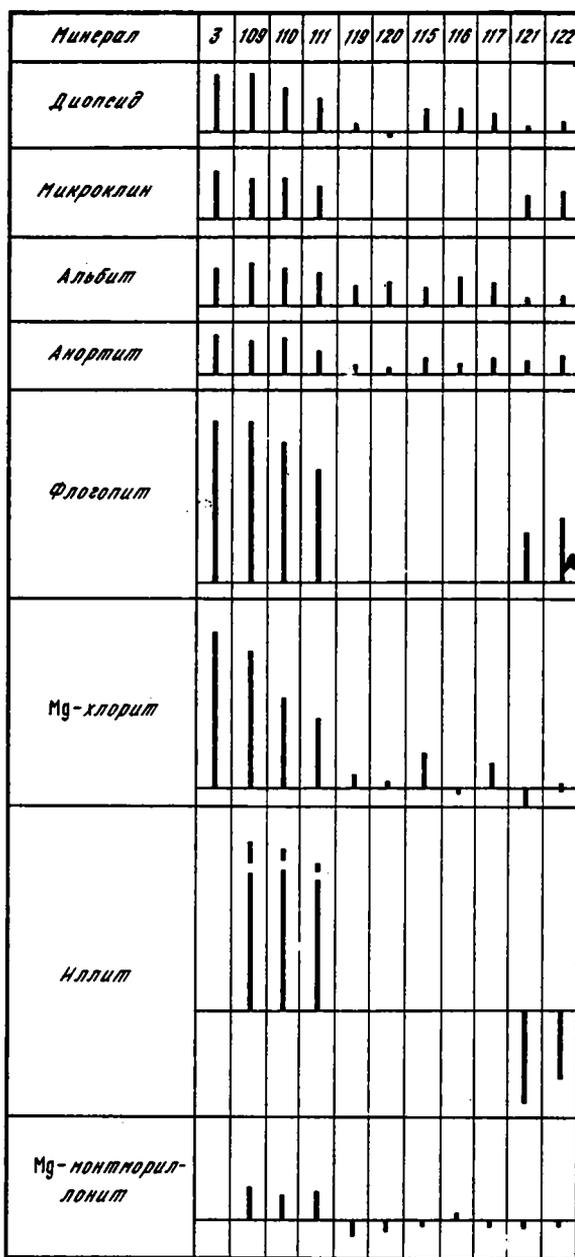
В первую очередь необходимо остановиться на болотах, воды которых наиболее неравновесны со всеми рассмотренными алюмосиликатами. Подобная высокая агрессивность характеризует не всю площадь болот, а свойственна участкам с существенным преобладанием атмосферного питания. При переходе к крайним частям болот наблюдается постепенное снижение агрессивности, приближающейся к значениям, характерным для смежных бассейнов озер, лагун и рек, участвующих в их питании.

Воды равнинных рек, в пойме и русловых частях которых также происходит современное осадконакопление, характеризуются сравнительно высокой неравновесностью с породообразующими минералами. Лишь в самых низовьях крупных рек монтмориллонит устойчив.

Ближе всего к состоянию равновесия с рассмотренными силикатами воды стариц, озер, прибрежных лагун и Черного моря. Многие глинистые минералы (монтмориллонит, иллит, хлорит) термодинамически равновесны с этими гидрогеохимическими средами.

Новая смена гидрогеохимических условий происходит при диагенезе после образования осадка, когда захваченная осадком вода водоема становится иловой.

Наибольшей неравновесностью со всеми рассмотренными минералами характе-



ризуются иловые воды донных осадков болот. Показатель неравновесности иловых вод других водоемов примерно одинаков. Они умеренно неравновесны с пироксенами, плагиоклазами и полевыми шпатами и сравнительно высоко неравновесны со слюдами и хлоритами. Ближе всего к равновесию со всеми рассмотренными минералами находятся иловые воды донных отложений минерализованных озер и лагун.

Помимо изучения агрессивности различных типов природных вод, несомненный интерес представляет и теоретическая оценка вероятных направлений преобразования породообразующих минералов во время переноса, акватолиза, гальмиролиза и в ходе начального диагенеза. Она дается на основании диаграмм устойчивости алюмосиликатов для отдельных, наиболее близких к природным условиям, систем в координатах активность–активность [Helgeson et al., 1969], которые позволяют наглядно показать, какие породообразующие алюмосиликаты являются стабильными в тех или иных гидрогеологических условиях (рис. 22).

На диаграммы нанесены точки, соответствующие химическому составу рассмотренных типов поверхностных вод, контролирующих перенос и седиментацию. Совместный анализ диаграмм позволил установить следующие закономерности.

В поле устойчивости гиббсита на всех диаграммах попадают воды атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков и рек, имеющих карстовое питание. Воды верховьев и большей части низовьев рек и болот также на всех диаграммах попадают в поле устойчивости каолинита. Это дает основание считать, что алюмосиликаты в средах соответствующих типов поверхностных вод должны претерпевать изменения, направленные на образование гиббсита и каолинита.

Более сложный характер должно носить преобразование алюмосиликатов в других бассейнах осадконакопления. Воды низовьев крупных рек, стариц некоторых рек и озер попадают в поле устойчивости Mg- и Са-монтмориллонитов, а воды солоноватых лагун и Черного моря – в поле устойчивости Mg-хлорита и гидрослюды.

Таким образом, можно выделить следующие наиболее вероятные направления преобразования породообразующих алюмосиликатных минералов в гидрогеохимических условиях, характеризующих основные среды переноса и осадконакопления: гидrolитическое разложение с возможным образованием гиббсита в руслах и поймах рек; каолинитообразование в руслах и поймах рек, в старицах, болотах и озерах; образование Са- и Mg-монтмориллонитов в руслах и поймах некоторых рек, в старицах и озерах; хлорито- и иллитообразование в солоноватых лагунах и в Черном море.

В гидрогеохимических средах иловых вод, характеризующих преобразование минерального вещества на этапе начального диагенеза, направления преобразования алюмосиликатов становятся более однообразными. Это каолинитообразование в иловых водах болот и в основном монтмориллонитообразование в иловых водах остальных водоемов (рис. 23).

Рентгеноструктурный анализ глинистой фракции современных осадков, в которых изучены иловые воды, показал, что во всех случаях, когда в соответствии с приведенными выше расчетами монтмориллонит равновесен с жидкой фазой, он действительно присутствует в осадках. Наличие равновесного с иловыми водами иллита отмечено в пяти пробах из десяти, а хлорит практически всегда, несмотря на его неравновесность с жидкой фазой, присутствует в твердой.

Подобное соотношение между реально присутствующими глинистыми минералами и результатом термодинамической оценки их равновесия с контактирующими природными водами вытекает из равновесно-неравновесной природы взаимодействия в системе вода–порода [Шварцев, 1978], согласно которой равновесным в определенных гидрогеохимических условиях является тот или иной минерал. Отсутствие равновесия между природными водами и каким-либо минералом и указывает на наличие процесса взаимодействия между ними, скорость которого контролируется кинетикой процесса.

Термодинамический анализ взаимодействия воды и породы, проведенный для гидрогеохимических сред, контролирующих современный перенос, осадконакопление и

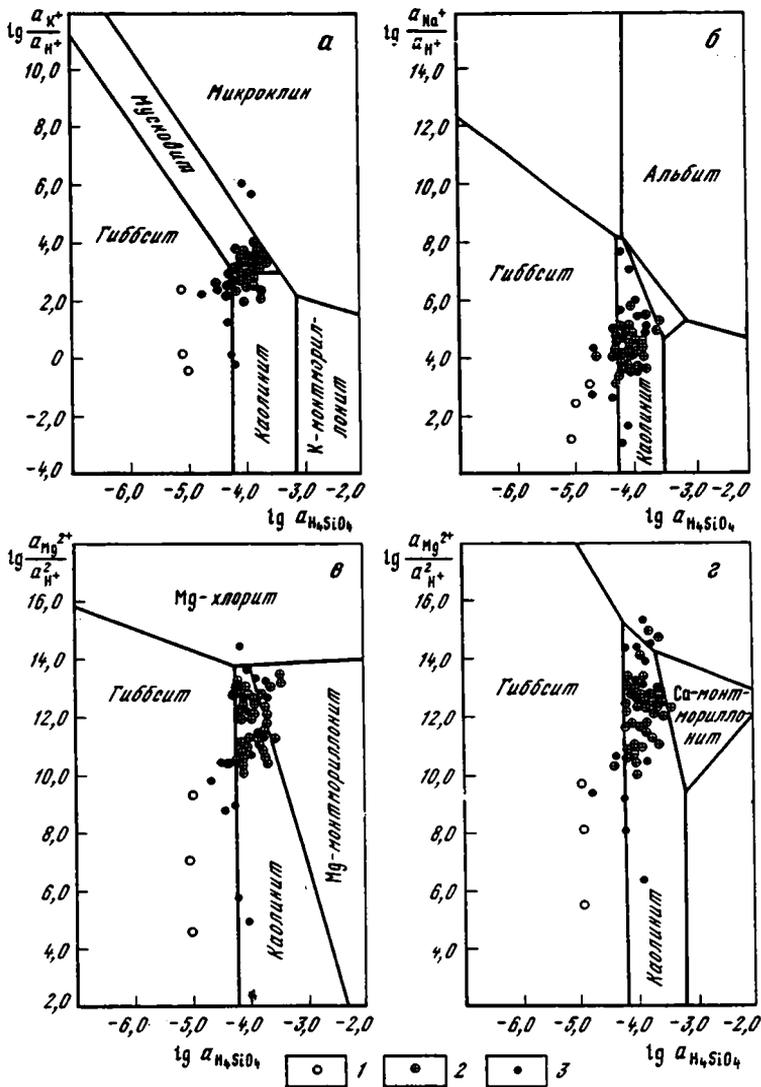


Рис. 22. Диаграммы равновесия в координатах активность— активность при 25°C и 1 атм с данными по химическому составу природных вод, контролирующих перенос и седиментацию

Системы: а — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, б — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$, г — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

1 — атмосферные осадки; 2 — реки; 3 — поверхностные водоемы (озера, болота и т.п.)

начальный диагенез, позволил выделить теоретически равновесные, метастабильные и неравновесные минеральные ассоциации (табл. 30).

Таблица показывает, что стабильные минеральные ассоциации представлены в основном глинистыми минералами. Неравновесные минеральные ассоциации в большинстве своем состоят из оливинов, пироксенов, плагиоклазов и полевых шпатов. Метастабильными в средах, контролирующих перенос и акватолиз, в большинстве случаев оказываются хлорит и иллит, контролирующих гальмиролиз — каолинит и монтмориллонит.

Хорошо известно, что в процессе седиментации вместе с осаждающимися обломочными массами захватываются и придонные воды, которые после образования

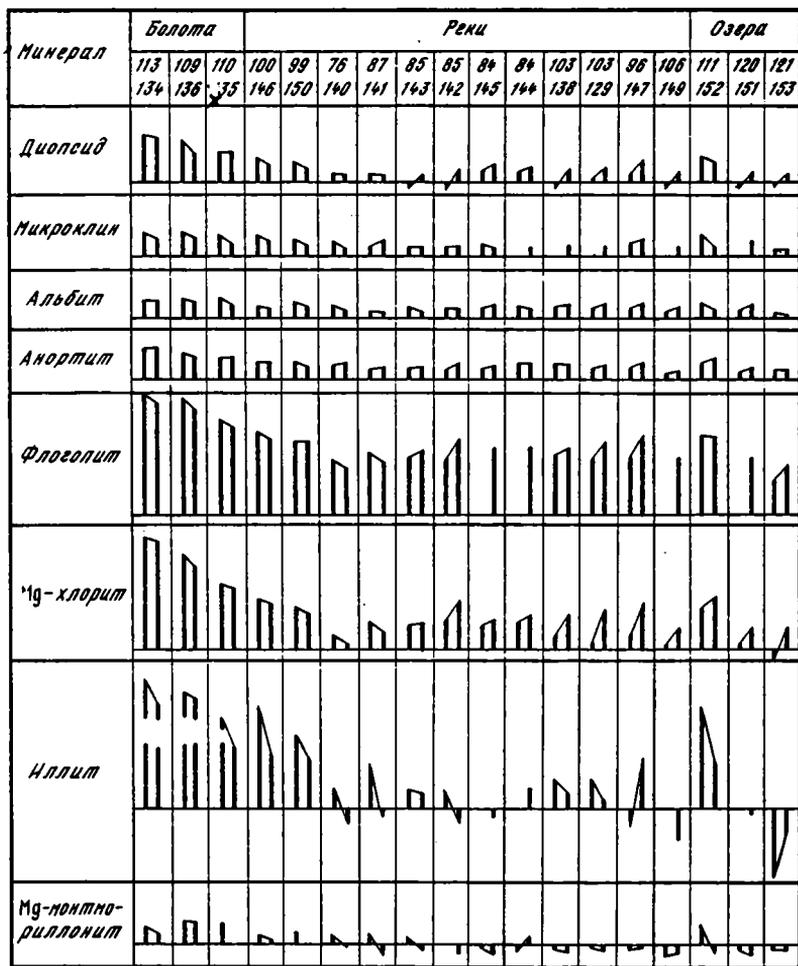


Рис. 23. Сравнительное изменение агрессивности поверхностных и иловых вод бассейнов современного осадконакопления

Болота: 113, 134 — Анаклийское (здесь и далее первая цифра — номер пробы поверхностных вод, вторая — иловых); 109, 136 — Набадское; 110, 135 — Григолетти; **реки:** 100, 146 — Бжуджа, русло; 99, 150 — Натанеби, русло; 76, 140 — Риони, верховье, русло; 87, 141 — Риони, низовье, русло; 85 — 143 — Хоби, русло; 85, 142 — Хоби, пойма; 84, 145 — Ингури, русло; 84, 144 — Ингури, пойма; 103, 138 — Супса, русло; 103, 129 — Супса, пойма; 96, 147 — Чаквисцали, русло; 106, 149 — Хевисцали, русло; **озера:** 111, 152 — Имнати; 120, 151 — Малый Нарционали; 121, 153 — Палеостомы

осадка становятся иловыми. Это очень важный этап седименто- и литогенеза, который знаменует начало преобразования мобилизованного и осажженного осадка в породу. В отличие от мобилизации, переноса, акватоллиза и гальмиролиза, на которых вода находится в постоянном активном круговороте, осуществляя вынос продуктов преобразования, с момента образования осадка иловые воды практически законсервированы в определенном объеме вновь образуемой породы, что приводит к более длительному взаимодействию воды и породы.

Как показывают результаты изучения гидрогеохимических условий поверхностных вод, контролирующих современную седиментацию Колхиды, и иловых вод новообразованных осадков, они в значительной мере отличаются друг от друга, т.е. на границе седиментогенеза и начального диагенеза происходит резкая смена гидрогеохимических сред.

Таблица 30

Теоретические соотношения между гидрогеохимическими средами поверхностных иловых вод и минеральными ассоциациями Западной Грузии

Стадия седименто-литогенеза	Тип природных вод, контролирующих процессы седименто-литогенеза	Время взаимодействия природных вод и минерального вещества	Гидрогеохимическая среда	Минеральные ассоциации теоретически		
				равновесные	близкие к равновесию	неравновесные
Перевос	Временные водотоки		Временных водотоков	<i>Klt, Gb</i>		<i>Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Il, Mnt, Cal</i>
	Реки	Часы, дни	Верховьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии	<i>Klt, Gb</i>	<i>Mnt</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Il, Cal, Q</i>
			Карстовых рек Большого Кавказа	<i>Cal, Gb</i>	<i>Klt</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Il, Mnt</i>
			Низовьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии	<i>Klt, Mnt</i>	<i>Chl, Il, Di</i>	<i>Ab, An, Mr, Mu, Cal</i>
			Рек центральной и восточной частей Аджаро-Триалетии	<i>Mnt, Klt</i>	<i>Chl, Il</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Mu</i>
			Рек Колхиды	<i>Klt</i>	<i>Mnt, Mu</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Chl</i>
Осадконакопление	Реки	Дни	Карстовых рек Большого Кавказа	<i>Cal, Gb</i>	<i>Chl</i>	<i>Ab, An, Mc, Di, Mu, Chl, Il</i>
			Рек центральной и восточной частей Аджаро-Триалетии	<i>Klt, Mnt</i>	<i>Chl, Il, Di</i>	<i>Ab, An, Mr, Mu</i>
			Низовьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии	<i>Klt, Mnt</i>	<i>Chl, Il</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Mu</i>
			Рек Колхиды	<i>Klt,</i>	<i>Mnt, Mu</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Chl, Il</i>
	Старицы	Дни, месяцы	Старицы низовьев рек	<i>Mnt, Chl</i>	<i>Il, Klt</i>	<i>Ab, An, Mr, Di</i>
	Болота		Болот Колхиды	<i>Klt</i>		<i>Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Il, Mnt</i>
	Озера		Озер Колхиды	<i>Mnt, Klt, Di</i>	<i>Chl</i>	<i>Ab, An, Mr, Il, Mu</i>
Лагуны Море		Прибрежных лагун	<i>Chl, Il, Mu</i>	<i>Mnt, Klt</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Klt</i>	
		Черного моря	<i>Il, Chl, Mu</i>	<i>Mnt</i>	<i>Ab, An, Mr, Di, Klt</i>	
Начальный диагенез	Иловые воды	Годы, десятки лет	Речная русловая	<i>Mnt</i>	<i>Klt, Il</i>	<i>Q, An, Ab, Mr, Phl, Chl</i>
			Речная пойменная	<i>Mnt</i>	<i>Klt, Il</i>	<i>Q, An, Ab, Mr, Phl, Chl</i>
			Болотная	<i>Klt</i>	<i>Mnt</i>	<i>Q, An, Ab, Mr, Phl</i>
			Озерная	<i>Mnt, Il</i>	<i>Q</i>	<i>An, Ab, Mr, Phl, Chl</i>
			Лагунная	<i>Mnt, Il</i>	<i>Q</i>	<i>An, Ab, Mr, Phl, Chl</i>

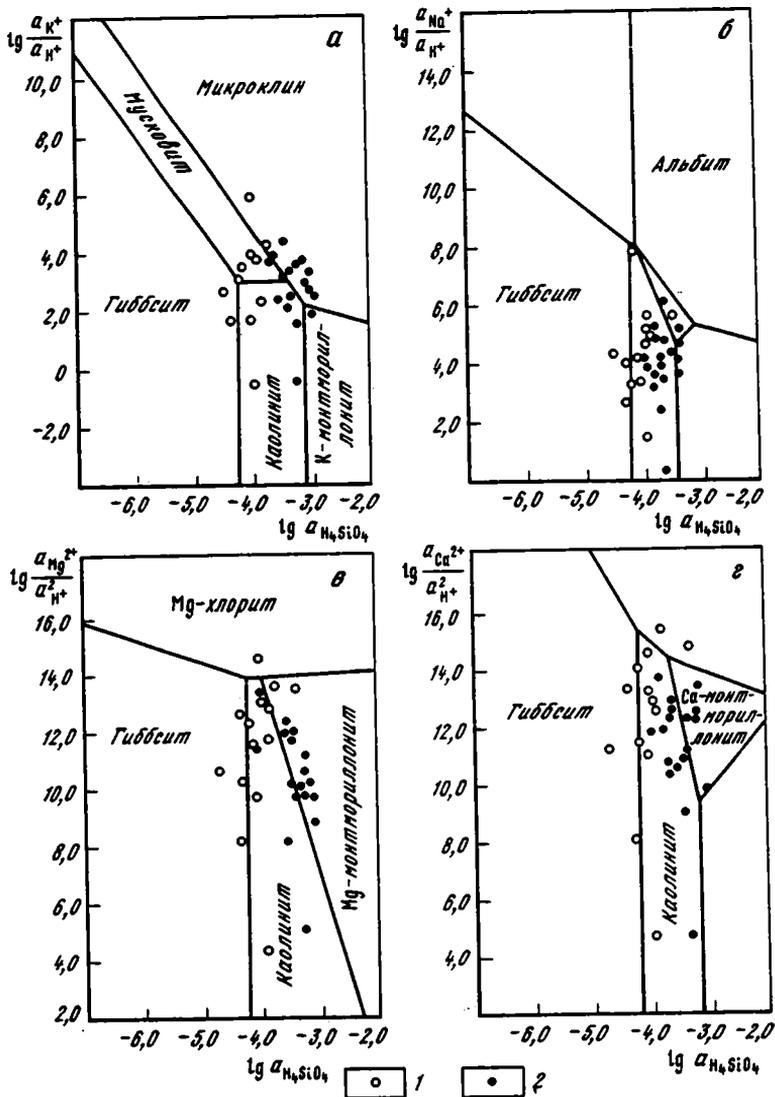


Рис. 24. Диаграммы равновесия в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по химическому составу вод бассейнов современной континентальной седиментации (1) и иловых вод осадков тех же бассейнов (2)

Системы: а — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, б — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$, з — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Рассмотрим эти различия более подробно. В первую очередь происходит изменение геохимических показателей среды, что связано с преобразованием органики, в значительных количествах содержащейся в свежем осадке.

Органическое вещество в пресноводных бассейнах образуется в результате накопления и биохимического превращения продуктов распада остатков растительности, а также планктона, бентоса и свободно-плавающих организмов [Манская, Дроздова, 1964]. Участвующие в процессе бактерии обычно потребляют захороненное органическое вещество и кислород из иловых вод. В результате этого происходит резкое увеличение давления CO_2 , что приводит к снижению величины pH: с глубиной

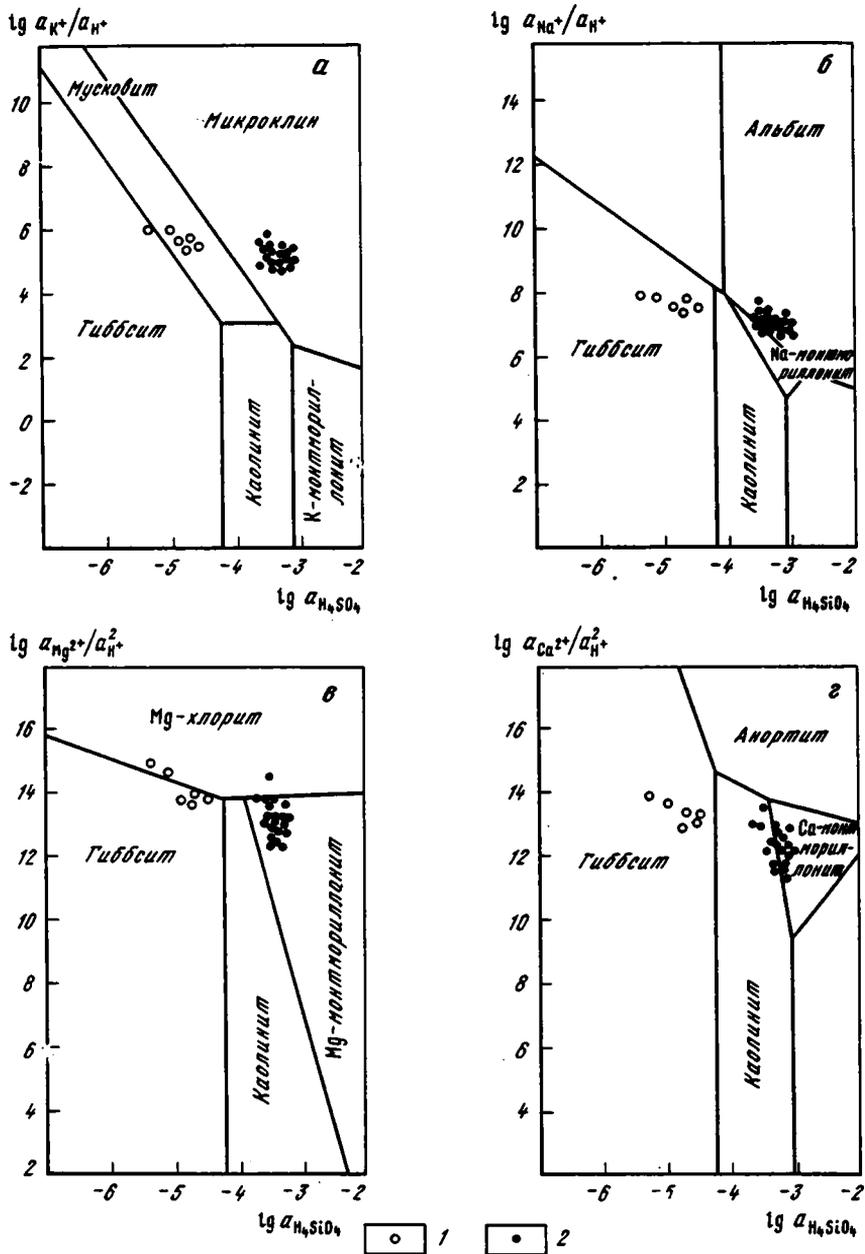


Рис. 25. Диаграммы равновесия в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по химическому составу вод бассейнов современной океанической седиментации (1) и иловых вод осадков тех же бассейнов (2)

Системы: а — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, б — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$, з — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$

она может уменьшаться с 8 до 7 или 6,5 [Zobell, 1942; Фербридж, 1971]. Мощность подобной зоны достигает 50 см.

Аналогичная картина наблюдается и в иловых водах рассмотренных нами водоемов, в которых рН от 8–8,5 снижается до 6,5–7,5.

Выделяемый в результате бактериальной деятельности CO_2 , взаимодействуя с водой по хорошо известной схеме $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, образует ионы водорода, которые расходуются на гидролиз силикатов, способствуя переходу в раствор катионов металлов (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а ион HCO_3^- накапливается в иловых водах.

Увеличение содержания в иловых водах катионов сопровождается одновременным ростом концентрации SiO_2 и HCO_3^- . Первая кислота образуется в результате преобразования силикатов, вторая – при взаимодействии с водой выделяющегося при разложении органики CO_2 . Причем их количество в растворе должно в какой-то мере балансироваться с содержанием катионов.

Как же влияют изменения химического состава воды при переходе от бассейна седиментации к иловым осадкам на характер взаимодействия в системе вода–порода?

В условиях иловых вод болотных отложений в основном происходит уменьшение неравновесности, которая, однако, остается достаточно высокой. Для иловых вод донных отложений горных рек также отмечается уменьшение неравновесности при высоких по сравнению с другими реками ее значениях (см. рис. 23).

Для иловых вод равнинных рек характерно незначительное увеличение неравновесности с большинством рассмотренных породообразующих силикатов, за исключением иллита и монтмориллонита, для которых отмечается обратная зависимость. И, наконец, для иловых вод озерных отложений можно отметить небольшой рост неравновесности.

Таким образом, следует заключить, что в тех случаях, когда воды водоемов и водотоков характеризуются высокой неравновесностью с породообразующими силикатами, происходит снижение этой неравновесности, а когда последняя имеет сравнительно низкие значения, отмечается ее увеличение, т.е. на этапе синдиогенеза происходит выравнивание показателей индекса неравновесности природных иловых вод различных фациальных сред с основными породообразующими силикатными минералами.

Об изменении вероятных направлений их преобразования можно также судить по смещению точек на диаграммах, построенных в координатах активностей (рис. 24). Диаграммы показывают, что при переходе от поверхностных к иловым водам тех же бассейнов осадконакопления происходит смещение точек из поля преимущественной устойчивости каолинита в поле преимущественной устойчивости монтмориллонитов, которые, судя по результатам изучения сравнительной неравновесности, являются алюмосиликатами, равновесными с большинством иловых вод, контролирующих процессы синдиогенеза.

Резкая смена гидрогеохимических условий, происходящих на границе континентов с океанами, обуславливает и резкое изменение направленности процессов взаимодействия минерального вещества, поступающего с континентов в морские и океанические бассейны, что хорошо иллюстрируется диаграммами полей устойчивости алюмосиликатов в координатах активностей, построенными по результатам гидрохимических исследований океанических и иловых вод, проводившихся в 4-м и 8-м рейсах НИС "Академик Николай Страхов" в Западной Атлантике и восточной части Тихого океана (рис. 25).

Крайне низкие концентрации кремния в поверхностных горизонтах морских и океанических вод, обусловленные извлечением его диатомовыми и радиоляриевыми организмами, определяют высокую степень неравновесности этих вод с основными породообразующими минералами: силикатами и большинством алюмосиликатов, в том

числе и с такими глинистыми минералами, как каолинит и монтмориллонит. Лишь гидрослюда и хлориты равновесны с поверхностными водами океанов. Ниже по разрезу океанической водной толщи (за исключением Северного Ледовитого океана и Северной и Центральной Атлантики, где содержание кремния вниз по разрезу растет мало) концентрация кремния постепенно возрастает, в результате чего наряду с гидрослюдами и хлоритами равновесными становятся и глинистые минералы группы монтмориллонитов.

Подобная направленность преобразования алюмосиликатов сохраняется и в раннем диагенезе; контролирующие его иловые воды современных осадков в большинстве случаев равновесны с гидрослюдами, хлоритами и монтмориллонитами.

Катагенез

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает изучение роли подземных вод в преобразовании минерального вещества осадочных бассейнов в постдиагенетический этап их развития. Долгие годы вторичные преобразования алюмосиликатов большинство литологов связывали с ростом температуры и давления; в их мировоззрении отсутствовало представление о деятельности подземных вод и об особенностях их взаимодействия с вмещающими породами.

Лишь в последние 20–30 лет в результате работ Е.А. Баскова [1976], Р.М. Гаррелса [1962], Э. Дегенса [1967], В.П. Зверева [1982, 1983], А.Г. Коссовской [1962], С.Р. Крайнова и В.М. Швеца [1980], А.К. Лисицына [1975], Д.С. Соколова [1962], С.И. Смирнова [1974], П.П. Тимофеева и А.В. Щербакова [1972], В.Н. Холодова [1982], С.Л. Шварцева [1978] и других исследователей стали развиваться идеи о процессах взаимодействия подземных вод с породами, органическим веществом и газами на этапах постдиагенетического преобразования минерального вещества.

Постдиагенетические преобразования осадочных пород в ходе геолого-исторического развития, объединяемого понятием литогенез [Вассоевич, 1957; Пустовалов, 1956; Страхов, 1960–1962; Коссовская, 1962; Копелиович, 1965; Логвиненко, 1968; Тимофеев, 1985; Холодов, 1983; Мюллер, 1971; Чилингар и др., 1971; Pettijohn, 1949; Powers, 1959; и др.], заключаются в значительных изменениях минералогического состава, которые, как показали исследования, проведенные во многих районах (Верхоянье – А.Г. Коссовская [1962]; Донбасс – Н.В. Логвиненко [1953]; Приднестровье – А.В. Копелиович [1965]; юго-восток Русской платформы – В.Д. Шутов [1975]; европейская часть России – В.И. Муравьев [1983]), имеют много общего.

Н.В. Логвиненко [1968] отмечает, что процесс катагенеза является по своей природе как физико-механическим, так и физико-химическим. На стадии катагенеза происходит уплотнение пород, отжим поровых вод, а также разнообразные процессы коррозии и растворения обломочных зерен и образование новых минералов из растворов или при взаимодействии растворов с твердой фазой.

После завершения диагенеза в породе длительное время сохраняются седиментогенные воды, которые наряду с инфильтрационными и обуславливают особенности гидрогеохимических процессов на разных этапах литогенеза. В случае продолжительного погружения осадков подобные условия могут сохраняться весьма значительное время; в крупных седиментационных бассейнах – вплоть до регионального поднятия, в условиях которого возникает инфильтрационный режим. В предгорьях, в небольших седиментационных бассейнах, вследствие значительной амплитуды между областями питания и разгрузки инфильтрационный режим может реализоваться в хорошо проницаемых слоях и в зоне общего прогибания бассейна, что и имело место в артезианских бассейнах Рионского межгорного прогиба на отдельных этапах его развития.

На примере современного этапа развития этого прогиба и выполнена оценка

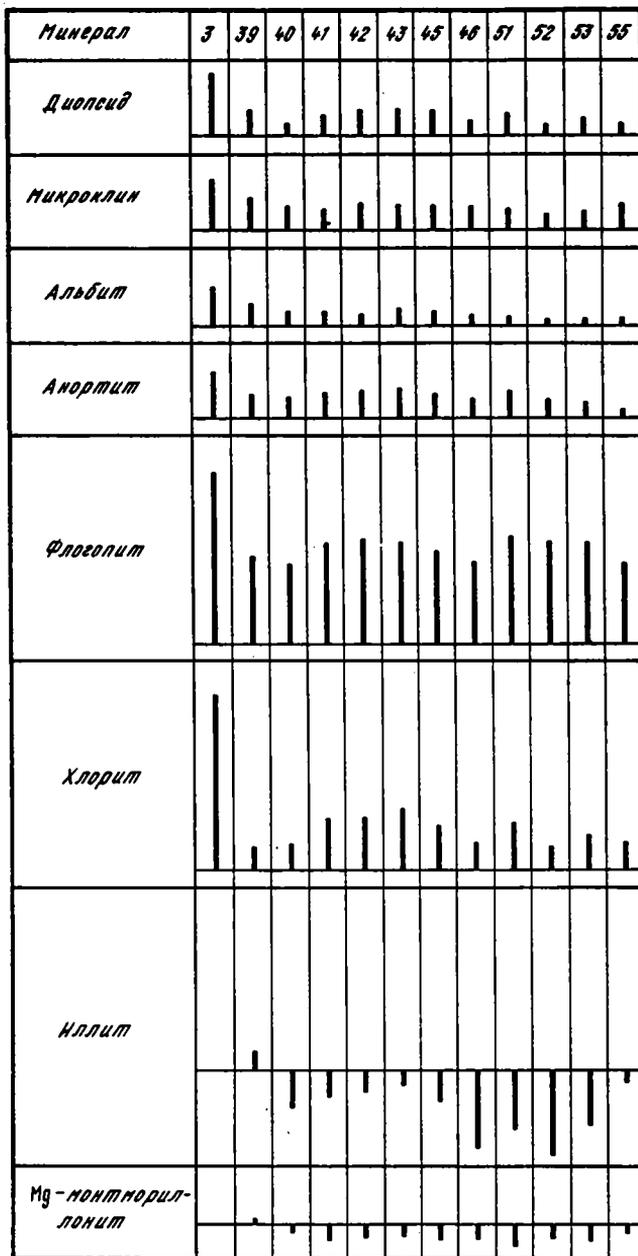


Рис. 26. Сравнительная оценка степени неравновесности между подземными водами зон сравнительно активного и замедленного водообмена, контролирующими инфильтрационный катагенез, с некоторыми породообразующими силикатами

Пробы: 3 — атмосферные осадки; скважины: 39 — Саберио, 40 — Отапи, 41 — Охурей, 42 — Зугдиди, 43 — Цанши, 45 — Менджи, 46 — Самтредна, 51 — Квалони-21, 52 — Квалони-20, 53 — Чаладиди, 55 — Лугела

Рис. 27. Изменение агрессивности подземных вод по отношению к породообразующим силикатам в зависимости от интенсивности водообмена

I — атмосферные осадки, II — подземные воды активного водообмена выше местных базисов дренирования, III — подземные воды активного водообмена ниже местных базисов дренирования, IV — подземные воды замедленного водообмена

направленности преобразования минерального вещества на этапе инфильтрационного катагенеза. Наиболее распространенными породообразующими минералами водовмещающих и контактирующих с ними отложений являются кварц, плагиоклазы, полевые шпаты, биотит, роговая обманка, пироксены (авгит, диопсид), хлориты, гидрослюды, смектит, смешанно-слойные глинистые минералы — каолинит-монтмориллонит и гидрослюда-монтмориллонит, кальцит, доломит и др. Поэтому термический анализ процессов

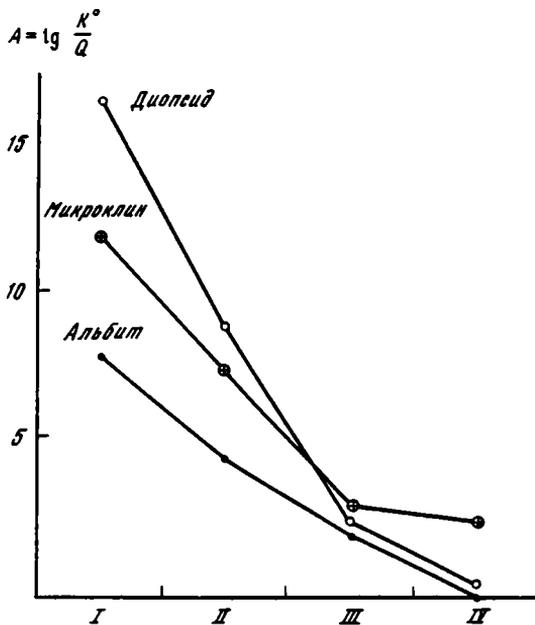
взаимодействия природных вод, контролирующих инфильтрационный катагенез, с минеральным веществом пород дан для большинства перечисленных выше минералов.

Результаты оценки неравновесности подземных вод, контролирующих инфильтрационный катагенез, показаны на рис. 26. Из него видно, что по сравнению с подземными водами зоны активного водообмена эти воды близки к равновесию, а такие минералы, как кварц, кальцит, монтмориллонит и гидрослюда, равновесны с подземными водами. Лишь углекислые воды глубокой циркуляции в пределах горных сооружений высоко неравновесны с силикатными и алюмосиликатными минералами.

Питание практически всех водоносных горизонтов Западной Грузии, в том числе и неокомского, происходит в пределах южного склона Большого Кавказа, где в верхних частях разреза выше местных базисов дренирования циркулируют подземные воды зоны активного водообмена, которые можно рассматривать как начальный этап формирования подземных вод более глубоких горизонтов, характеризующихся все более замедленным водообменом. Для этих последовательно сменяющих друг друга зон различной интенсивности водообмена, характерных для водонапорных систем, контролирующих инфильтрационный катагенез, устанавливается четкая зависимость снижения неравновесности подземных вод с минеральным веществом с уменьшением интенсивности их водообмена и соответственно увеличением времени контакта с горными породами.

Наглядно это показано на рис. 27, где приведены значения неравновесности подземных вод, характеризующихся различной интенсивностью водообмена по отношению к диопсиду, калиевому полевому шпату и альбиту. Хорошо видно, что породы в седиментационных бассейнах на этапе инфильтрационного гидродинамического режима по мере снижения интенсивности водообмена контактируют со все менее неравновесными подземными водами, что и обуславливает образование ряда вторичных минеральных ассоциаций.

Для теоретического определения вероятного направления преобразования минерального вещества при взаимодействии с подземными водами различных типов, контролирующих процессы инфильтрационного катагенеза, использованы диаграммы устойчивости алюмосиликатных минералов в координатах активностей.



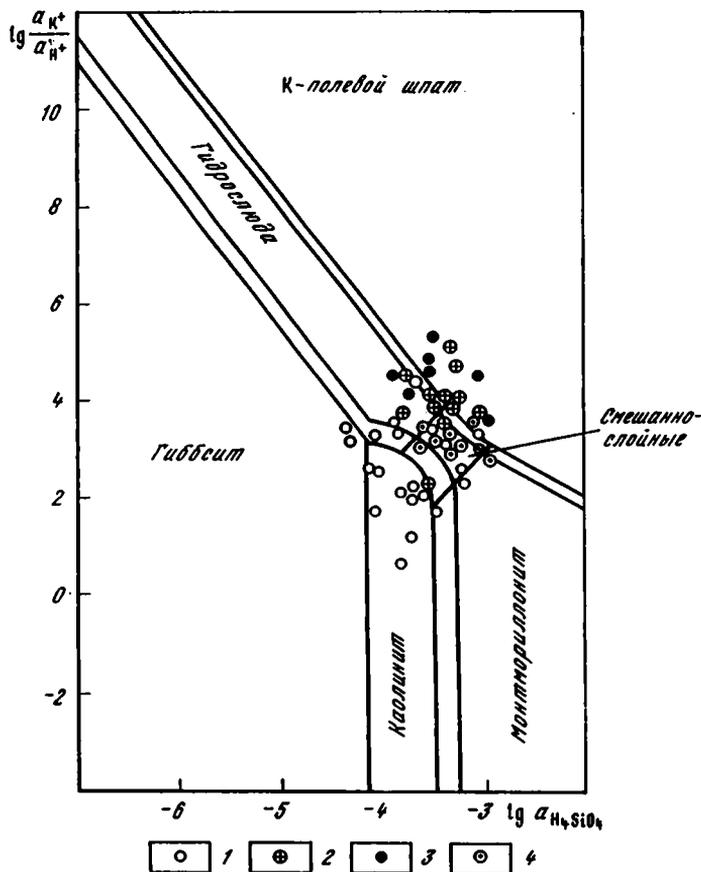


Рис. 28. Диаграмма равновесия К-содержащих минералов в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по составу подземных вод

Зоны: 1 — активного водообмена, 2 — сравнительно активного водообмена, 3 — замедленного водообмена, 4 — углекислых вод глубокой циркуляции

Диаграммы, построенные исходя только из термодинамических данных, показывают, что калиевый полевой шпат большей частью является стабильным в подземных водах сравнительно активного и замедленного водообмена, а также в углекислых водах глубокой циркуляции. В некоторых случаях стабильными являются альбит, монтмориллонит и гидрослюда. В то же время получаемая стабильность монтмориллонитов связана, по-видимому, со значительным несовершенством подобного метода. Это хорошо видно при использовании диаграммы стабильности в координатах активностей, построенной исходя из гипотезы существования непрерывной серии твердых растворов между глинистыми минералами [Aagaard, Helgeson, 1982] (рис. 28) с учетом образования смешанно-слоистых минералов.

В нашем случае в поле устойчивости смешанно-слоистых образований попадает большая часть углекислых вод глубокой циркуляции, в поле устойчивости гидрослюд — подземные воды сравнительно активного водообмена и частично замедленного, что в большей степени соответствует реальной картине вторичного минералообразования, реализуемого при инфильтрационном катагенезе.

В итоге совместное рассмотрение диаграмм равновесия породообразующих алюмосиликатов для вод атмосферных осадков и подземных вод зон активного, сравнительно активного и замедленного водообмена позволяет получить представление о вероятных направлениях преобразования минерального вещества.

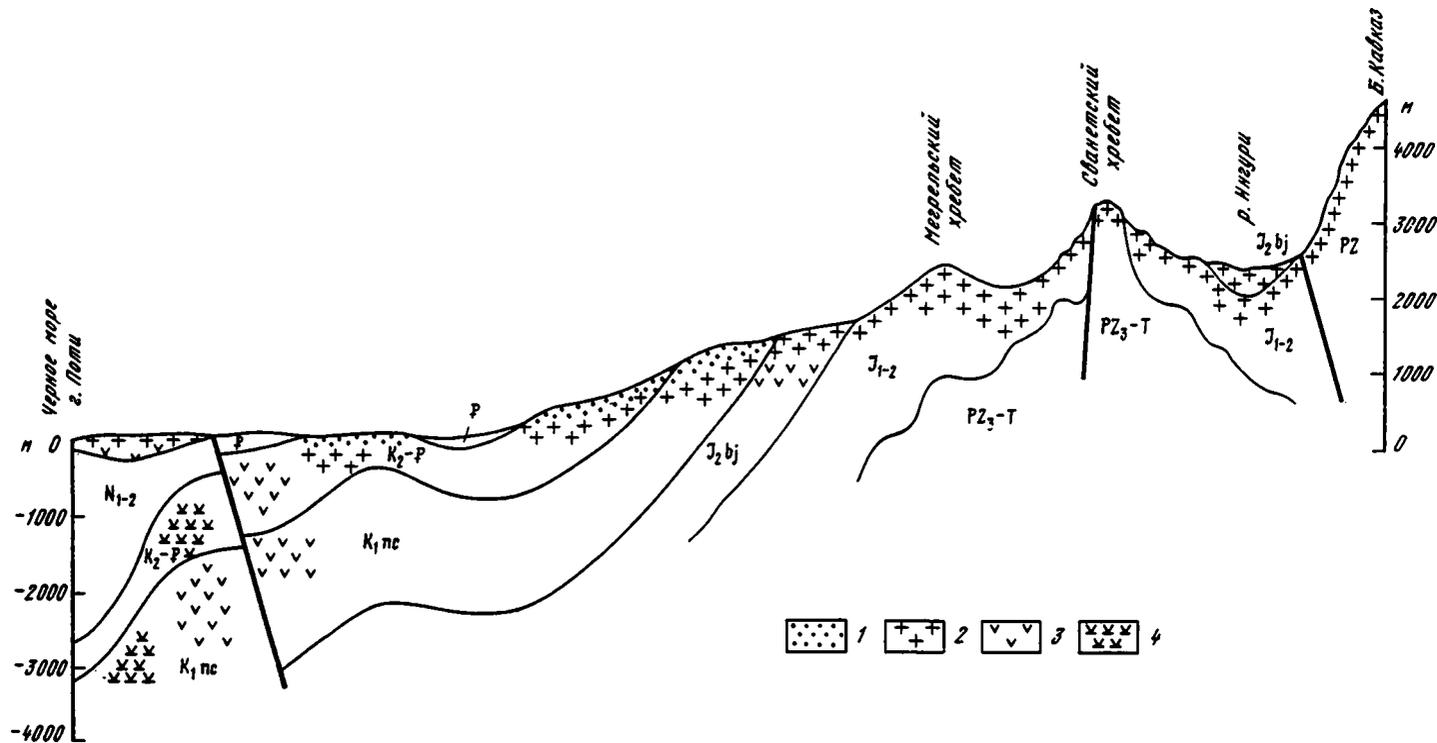


Рис. 29. Схематический разрез вероятных направлений преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод Юго-Западного Кавказа

1 — гидролитическое разложение в подземных водах зоны интенсивного водообмена в карбонатных отложениях; 2 — каолинитообразование в подземных водах зоны активного водообмена в магматических и терригенных образованиях; 3 — образование Mg- и Ca-монтмориллонитов в подземных водах зон сравнительно активного и замедленного водообмена; 4 — гидрослюдообразование в подземных водах замедленного водообмена

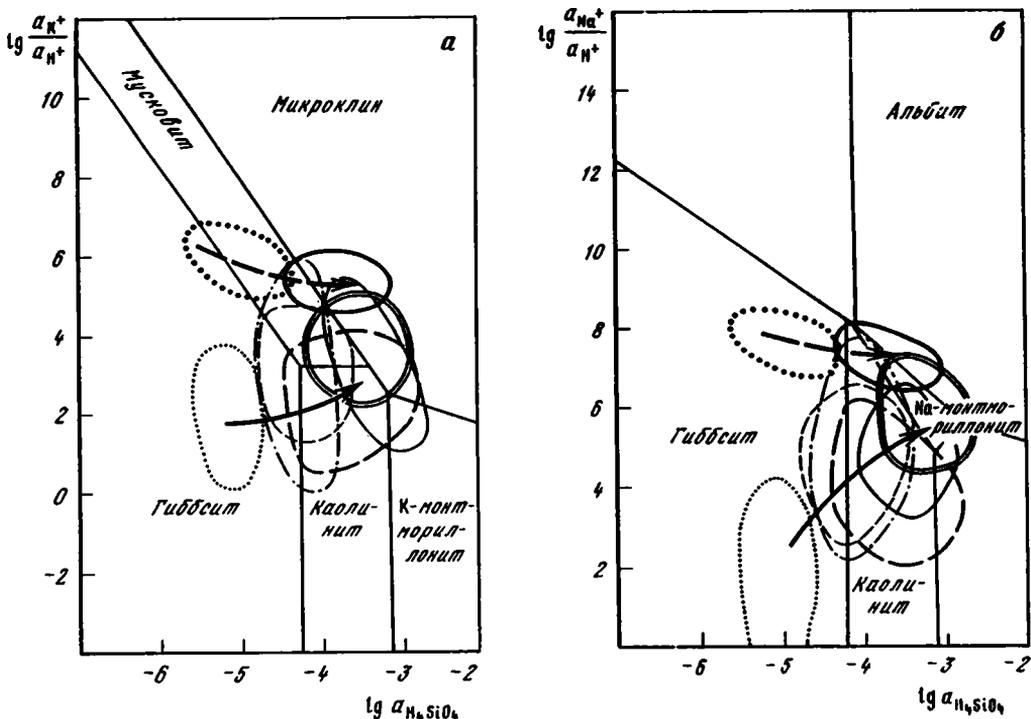


Рис. 30. Диаграмма равновесия в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по составу природных вод

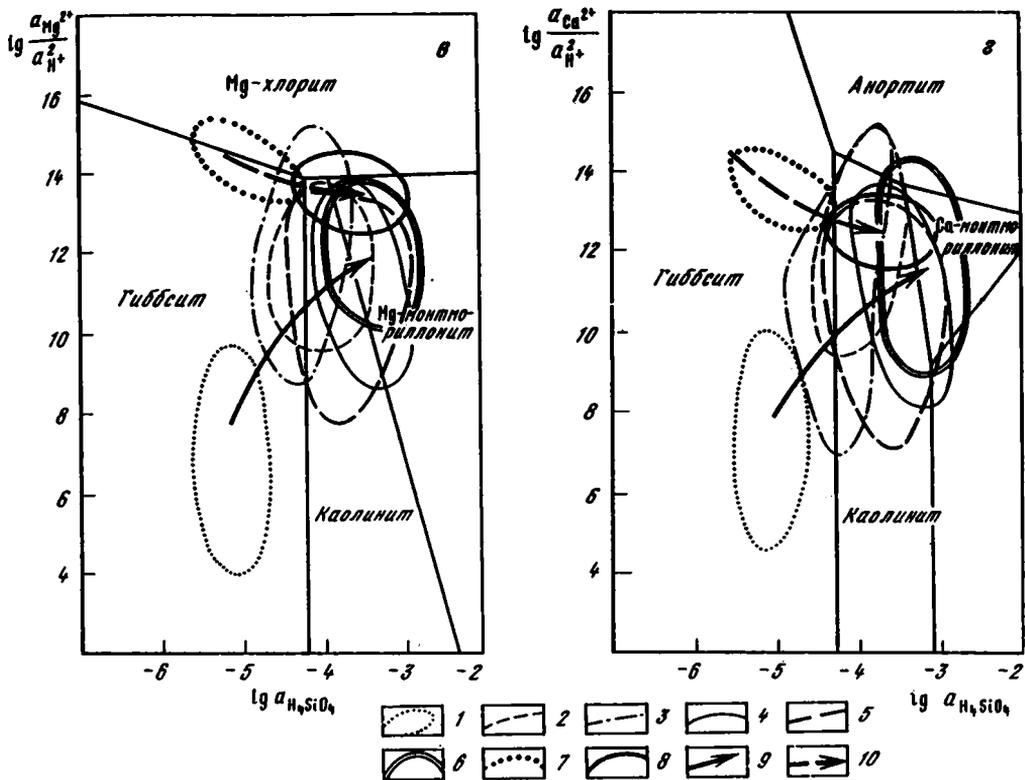
На континенте: 1 — атмосферные осадки; 2 — реки; 3 — поверхностные водоемы; 4 — иловые воды современных осадков; 5 — подземные воды зоны активного водообмена; 6 — подземные воды зоны замедленного водообмена; в океане: 7 — воды океанов и морей; 8 — иловые воды современных осадков; 9, 10 — общие тенденции преобразования алюмосиликатов: 9 — на континенте, 10 — в океане

Системы: а — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, б — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$, г — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Маломинерализованные воды атмосферных осадков имеют высокую концентрацию водородных ионов и крайне низкое содержание других химических элементов. В подобных условиях происходит наиболее полное преобразование алюмосиликатов, заканчивающееся выносом катионов кремния и накоплением $\text{Al}(\text{OH})_3$. По мере снижения интенсивности водообмена в подземных водах накапливаются катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и соединения кремния, неравновесность подземных вод с алюмосиликатами падает и последние подвергаются все менее глубоким преобразованиям.

Таким образом, наблюдается тесная генетическая связь между изменением минерального состава пород и подземных вод в ходе их фильтрации. Подземные воды в результате взаимодействия с породой изменяют свой состав; эти измененные воды, в свою очередь, будут взаимодействовать с теми же породами, но уже по другой схеме. В результате подобных последовательных реакций возможно возникновение определенной минералогической зональности в зоне действия инфильтрационных вод.

На основании термодинамического анализа, проведенного для выделенных гидрогеохимических сред, контролирующих процессы инфильтрационного катагенеза, выделены теоретические равновесные, близкие к равновесным и неравновесные минеральные ассоциации. В подобных гидрогеологических условиях зон сравнительно активного и замедленного водообмена такие глинистые минералы, как гидрослюда, а также кварц, равновесны; монтмориллонит, мусковит, альбит и калиевый полево-



шпат – метастабильны; анортит, биотит, форстерит, диопсид и хлорит – неравновесны.

Общая картина смены зон вероятных направлений преобразований алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод Западной Грузии хорошо прослеживается на рис. 29.

Таким образом, отмечается определенная закономерность в изменении вероятных направлений преобразования, наблюдаемого при движении подземных вод от областей питания, которое тесно связано с интенсивностью водообмена и временем взаимодействия подземных вод с горными породами. Снижение интенсивности водообмена до определенных пределов увеличивает время взаимодействия воды и породы, способствует накоплению в воде катионов металлов и увеличению рН, что в конечном итоге и ограничивает преобразование алюмосиликатов сначала каолинитизацией, затем монтмориллонитизацией, а впоследствии и гидрослюдизацией.

Подобная теоретическая картина инфильтрационного катагенеза хорошо подтверждается данными А.Г. Коссовской [1962] о направлении преобразования глинистых минералов в песчаных породах Намуинской скважины Вилульской впадины и В.И. Копорулина [1979] о характере постседиментационных преобразований глинистых минералов нижнемеловых отложений Зырянской впадины. Причем, как отмечают оба автора, эти процессы несколько различны для песчано-гравийных и алевроито-глинистых пород различных фаций. Это в первую очередь связано с особенностями фильтрации и интенсивностью водообмена подземных вод, которое наиболее активно в песчано-галечных породах.

В раннем инфильтрационном катагенезе, процессы которого приурочены к зоне сравнительно активного водообмена, характерно превращение исходных трехслойных глинистых минералов и обломков полевых шпатов в каолинит. Подобный процесс

очень детально описан А.В. Копелювичем [1965] на примере древних толщ юго-запада Русской платформы, что он также совершенно справедливо связывает с геохимическими и гидродинамическими особенностями подземных вод.

Поздний инфильтрационный катагенез, контролируемый подземными водами зоны замедленного водообмена, характеризуется превращением каолинита, а затем и монтмориллонита в смешанно-слоистый минерал ряда гидрослюда–монтмориллонит, в котором последовательно увеличивается роль гидрослюда вплоть до полного исчезновения монтмориллонитовых пакетов. По-видимому, с этим процессом связано и перераспределение калия, который освобождается из неустойчивых биотитов, калиевых полевых шпатов и входит в структуру гидрослюда.

Подобные процессы преобразования глинистых минералов широко распространены в осадочных породах многих регионов. Они подробно описаны Н.В. Логвиненко [1968], А.Г. Коссовской [1962], А.Г. Коссовской и В.Д. Шутовым [1968, 1971], А.В. Копелювичем [1965], В.И. Копорулиным [1979], В.И. Муравьевым [1983] и др. А.Г. Коссовская, А.В. Копелювич, В.И. Копорулин связывают их с гидродинамическими и гидрогеохимическими особенностями, и прежде всего с интенсивностью водообмена и механизмом массопереноса.

Таким образом, наблюдаемая в природе смена минеральных ассоциаций глинистых минералов находит хорошее объяснение в приведенных выше термодинамических расчетах изменения направленности преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод по пути их фильтрации от областей питания к местам разгрузки.

На рис. 30 приведены диаграммы устойчивости алюмосиликатов в координатах активности, на которые нанесены поля, характеризующие все рассмотренные выше гидрогеохимические среды современного седименто- и литогенеза. Из них следует, что существует два специфических типа преобразования породообразующих алюмосиликатов в ходе осадочного процесса, обусловленных метаморфизацией двух основных типов природных вод: атмосферных осадков на континенте и океанических вод в пределах океанического, а затем и континентального (поровые и свободные подземные воды морских осадков) блоков земной коры.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

КИНЕТИКА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Кинетика процессов взаимодействия природных вод с минеральным веществом определяется типом и составом первичного минерала, химическим составом жидкой фазы, равновесными или неравновесными условиями, которые существуют между минералом и жидкой фазой, коэффициентом диффузии вещества в растворе, скоростью движения жидкой фазы, соотношением между поверхностью раздела и массой воды в системе, а для алюмосиликатов – эффективной пористостью вторичных продуктов, их составом и характером движения в них природных растворов.

Экспериментальные и теоретические исследования [Berner, 1978; Lasaga, 1984; и др.] показали, что мерой скорости реализации процессов взаимодействия воды и породы является интенсивность поступления ионов или нейтральных молекул из твердой фазы в жидкую в единицу времени. Исходя из этого есть возможность подойти к изучению кинетики процессов взаимодействия на примере отдельных природных объектов.

Выветривание

Процесс взаимодействия воды и породы в каждом определенном массиве в среднем можно рассматривать как установившийся, т.е. количество химических компонентов, поступающих в раствор в результате процесса взаимодействия в единицу времени, должно быть равно их количеству, выносимому с подземными водами в то же время.

Чтобы перейти к действительной скорости взаимодействия, выраженной в $г \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$ или $моль \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$, необходимо оценить массу подземных вод, одновременно находящихся в изучаемом массиве горной породы и взаимодействующих с минеральным веществом, т.е.

$$R = \frac{dC}{dt} = \frac{M_{\text{пвх}} S}{V}, \quad (16)$$

где $M_{\text{пвх}}$ – вынос химических элементов подземными водами, $г/(м^2 \cdot с)$ (или $км^2$); S – площадь изученного массива горных пород; V – объем подземных вод, реагирующих с минеральным веществом, $см^3$; R – скорость процесса взаимодействия $г/(см^3 \cdot с)$. Используя эту зависимость, сделали попытку оценить кинетику взаимодействия природных вод с различными типами горных пород. Расчеты выполнены на примерах более или

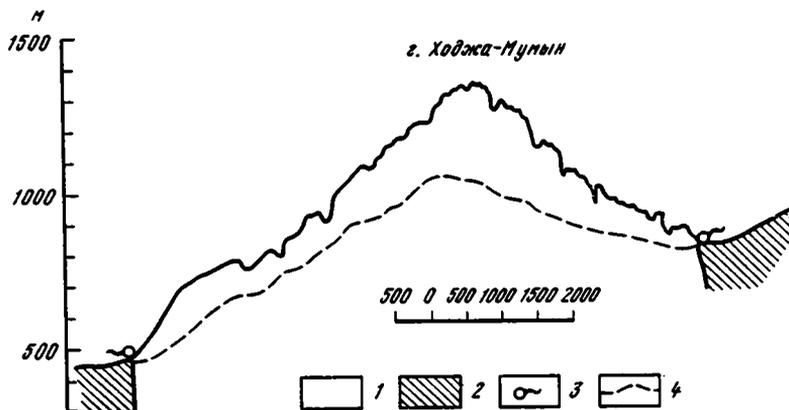


Рис. 31. Схематический гидрогеологический разрез соляной горы Ходжа-Мумин (по: [Короткевич, 1970])

1 — каменная соль; 2 — нерастворимые породы; 3 — места выходов источников; 4 — положение подошвы водонепроницаемой соли

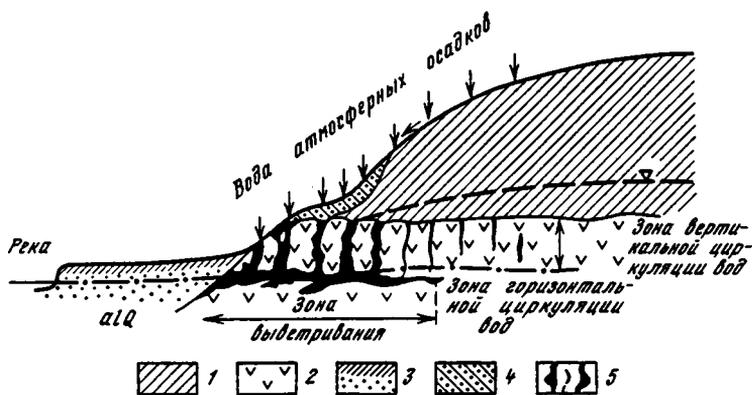


Рис. 32. Схематический разрез закарстованного участка склона долины р. Уфы (по: [Скворцов, 1956])

1 — породы красной толщи (мергели, песчаники, мергелеподобные глины); 2 — гипсы; 3 — аллювиальные отложения; 4 — делювий; 5 — трещины и пустоты в гипсах

очень детально описан А.В. Копеловичем [1965] на примере древних толщ юго-запада Русской платформы, что он также совершенно справедливо связывает с геохимическими и гидродинамическими особенностями подземных вод.

Поздний инфльтрационный катагенез, контролируемый подземными водами зоны замедленного водообмена, характеризуется превращением каолинита, а затем и монтмориллонита в смешанно-слоистый минерал ряда гидрослюда–монтмориллонит, в котором последовательно увеличивается роль гидрослюда вплоть до полного исчезновения монтмориллонитовых пакетов. По-видимому, с этим процессом связано и перераспределение калия, который освобождается из неустойчивых биотитов, калиевых полевых шпатов и входит в структуру гидрослюда.

Подобные процессы преобразования глинистых минералов широко распространены в осадочных породах многих регионов. Они подробно описаны Н.В. Логвиненко [1968], А.Г. Коссовской [1962], А.Г. Коссовской и В.Д. Шутовым [1968, 1971], А.В. Копеловичем [1965], В.И. Копорулиным [1979], В.И. Муравьевым [1983] и др. А.Г. Коссовская, А.В. Копелович, В.И. Копорули связывают их с гидродинамическими и гидрогеохимическими особенностями, и прежде всего с интенсивностью водообмена и механизмом массопереноса.

Таким образом, наблюдаемая в природе смена минеральных ассоциаций глинистых минералов находит хорошее объяснение в приведенных выше термодинамических расчетах изменения направленности преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод по пути их фильтрации от областей питания к местам разгрузки.

На рис. 30 приведены диаграммы устойчивости алюмосиликатов в координатах активностей, на которые нанесены поля, характеризующие все рассмотренные выше гидрогеохимические среды современного седименто- и литогенеза. Из них следует, что существует два специфических типа преобразования породообразующих алюмосиликатов в ходе осадочного процесса, обусловленных метаморфизацией двух основных типов природных вод: атмосферных осадков на континенте и океанических вод в пределах океанического, а затем и континентального (поровые и свободные подземные воды морских осадков) блоков земной коры.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

КИНЕТИКА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Кинетика процессов взаимодействия природных вод с минеральным веществом определяется типом и составом первичного минерала, химическим составом жидкой фазы, равновесными или неравновесными условиями, которые существуют между минералом и жидкой фазой, коэффициентом диффузии вещества в растворе, скоростью движения жидкой фазы, соотношением между поверхностью раздела и массой воды в системе, а для алюмосиликатов – эффективной пористостью вторичных продуктов, их составом и характером движения в них природных растворов.

Экспериментальные и теоретические исследования [Berner, 1978; Lasaga, 1984; и др.] показали, что мерой скорости реализации процессов взаимодействия воды и породы является интенсивность поступления ионов или нейтральных молекул из твердой фазы в жидкую в единицу времени. Исходя из этого есть возможность подойти к изучению кинетики процессов взаимодействия на примере отдельных природных объектов.

Выветривание

Процесс взаимодействия воды и породы в каждом определенном массиве в среднем можно рассматривать как установившийся, т.е. количество химических компонентов, поступающих в раствор в результате процесса взаимодействия в единицу времени, должно быть равно их количеству, выносимому с подземными водами в то же время.

Чтобы перейти к действительной скорости взаимодействия, выраженной в $г \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$ или $моль \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$, необходимо оценить массу подземных вод, одновременно находящихся в изучаемом массиве горной породы и взаимодействующих с минеральным веществом, т.е.

$$R = \frac{dC}{dt} = \frac{M_{\text{пвз}} S}{V}, \quad (16)$$

где $M_{\text{пвз}}$ – вынос химических элементов подземными водами, $г/(м^2 \cdot с)$ (или $км^2$); S – площадь изученного массива горных пород; V – объем подземных вод, реагирующих с минеральным веществом, $см^3$; R – скорость процесса взаимодействия $г/(см^3 \cdot с)$. Используя эту зависимость, сделали попытку оценить кинетику взаимодействия природных вод с различными типами горных пород. Расчеты выполнены на примерах более или

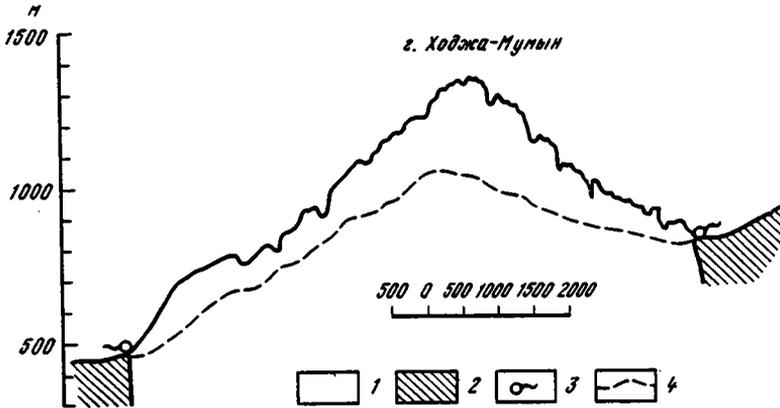


Рис. 31. Схематический гидрогеологический разрез соляной горы Ходжа-Мумын (по: [Короткевич, 1970])
1 — каменная соль; 2 — нерастворимые породы; 3 — места выходов источников; 4 — положение подошвы водопроницаемой соли

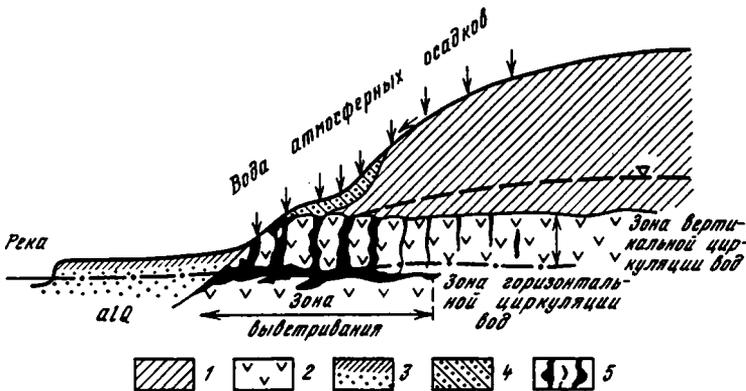


Рис. 32. Схематический разрез закарстованного участка склона долины р. Уфы (по: [Скворцов, 1956])
1 — породы красноцветной толщи (мергели, песчаники, мергелеподобные глины); 2 — гипсы; 3 — аллювиальные отложения; 4 — дельювий; 5 — трещины и пустоты в гипсах

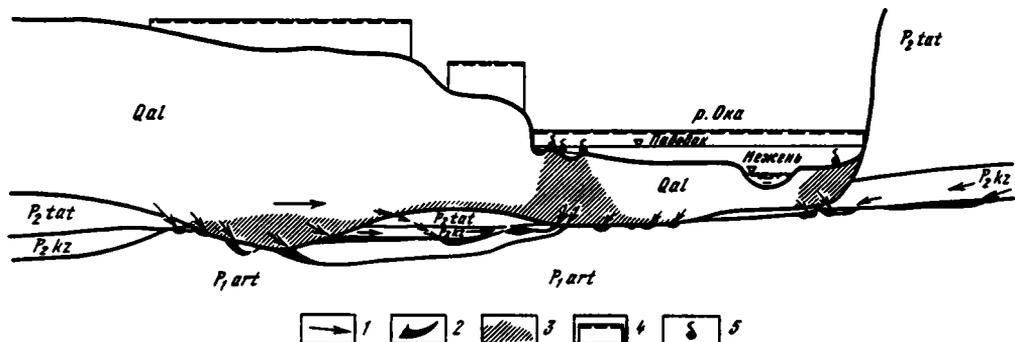


Рис. 33. Схема развития гипсового карста на Русской платформе (нижнее течение р. Оки)

1 — направление движения неравновесных с гипсом подземных вод вышележащих отложений; 2 — места развития карстовых полей и каналов; 3 — участки повышенной минерализации аллювиальных вод в местах разгрузки карстовых вод; 4 — районы вероятного образования на поверхности карстовых форм рельефа; 5 — разгрузка карстовых вод на поверхность

менее изолированных массивов однородной горной породы, дренируемой подземными водами.

Кинетика растворения галита в природных условиях рассмотрена на примере соляных куполов Таджикистана и Прикаспия [Зверев, 1982].

Соляной купол Ходжа-Мумын площадью 48 км^2 [Короткевич, 1970] возвышается на $600\text{--}800 \text{ м}$ над местным базисом дренирования (рис. 31); выщелачиванию подвергается лишь верхняя часть соляного массива мощностью около $100\text{--}120 \text{ м}$, где присутствует постоянный водоносный горизонт мощностью 10 м и трещиноватостью 1% . Суммарный расход источников, дренирующих купол, равен 50 л/с . Минерализация воды составляет 317 г/л при содержании Na 125 г/л . Здесь и далее скорость взаимодействия будет оцениваться по скорости перехода в раствор основного катиона. В результате в пределах купола происходит выщелачивание $530 \cdot 10^9 \text{ г NaCl}$ с интенсивностью $350 \text{ г/(км}^2 \cdot \text{с)}$. От этой величины по уравнению (16) легко перейти к оценке скорости растворения галита, которая составляет $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ г/(см}^3 \cdot \text{с)}$.

Меньшей интенсивностью характеризуется выщелачивание залежей галита, находящихся ниже местных базисов дренирования (например, Индерского купола), где растворяется поверхность соляного массива, выше которого находятся закарстованные гипсы и глинистые породы кепрона. Мощность водоносного горизонта равна 15 м , трещиноватость — 5% . Разгружающимися подземными водами, имеющими минерализацию в верхней части водоносного горизонта $2\text{--}3 \text{ г/л}$, а на поверхности соли — 320 г/л , с площади 250 км^2 выносятся около $7 \cdot 10^{11} \text{ г NaCl}$. Таким образом, интенсивность выщелачивания составляет $25 \text{ г/(км}^2 \cdot \text{с)}$. Собственно же скорость растворения NaCl , оцениваемая скоростью поступления в раствор Na , составляет $1,32 \times 10^{-10} \text{ г/(см}^3 \cdot \text{с)}$.

Кинетика растворения гипса в природных условиях рассмотрена на примере отложений Кунгурского яруса нижней перми Предуральяского краевого прогиба и востока Русской платформы [Зверев, 1967].

В долине р. Уфы гипсами сложена нижняя часть склона долины [Скворцов, 1956] на $30\text{--}40 \text{ м}$ выше уровня поверхности надпойменной террасы (рис. 32). Выше залегает красноцветная континентальная толща уфимского яруса, к которой приурочен горизонт грунтовых вод. Их фильтрация через толщу гипсов к области дренирования приводит к интенсивному выщелачиванию последних. В результате гипсы интенсивно закарстованы. Мощность водоносного горизонта в гипсах составляет 30 м , коэффициент трещиноватости — $0,5$. Подземный сток с участка долины площадью 1 км^2 равен $7,9 \text{ л/с}$, а вынос гипсов — $4,01 \cdot 10^9 \text{ г/год}$. Таким образом, интенсивность выщелачивания гипсов равна $25,6 \text{ г/(км}^2 \cdot \text{с)}$, а скорость их растворения, определяемая скоростью поступления в раствор Ca , — $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ г/(см}^3 \cdot \text{с)}$.

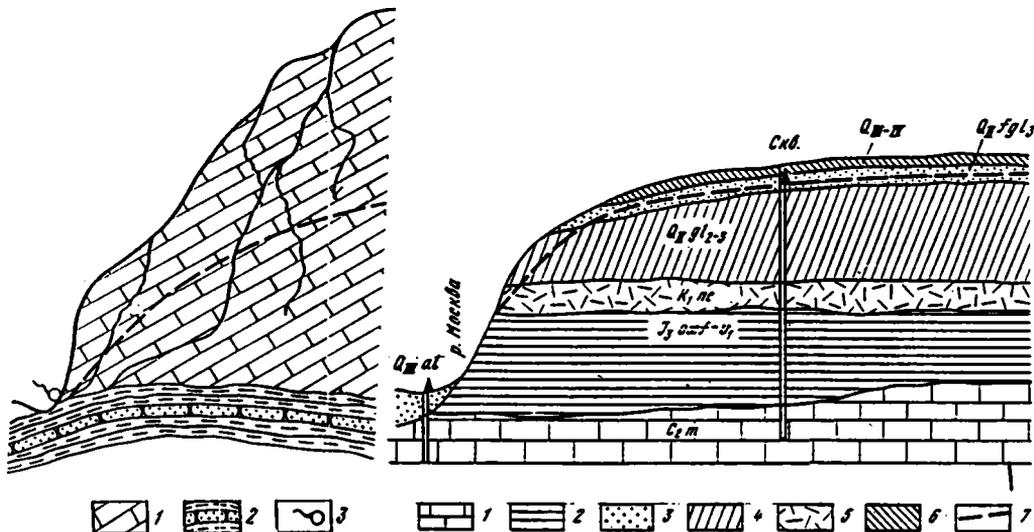


Рис. 34. Схематический разрез участка дренирования карбонатных пород южного склова Большого Кавказа
 1 — известняки нижнего мела; 2 — вулканогенно-осадочные отложения байоса; 3 — места выхода подземных вод

Рис. 35. Схематический разрез участка дренирования карбонатных пород на Русской платформе (долина р. Москвы)

1 — известняки среднего карбона; 2 — глины верхней юры; 3 — пески верхней юры и нижнего мела; 4 — моренные отложения; 5 — подморенные и межморенные флювиогляциальные отложения; 6 — покровные отложения; 7 — уровень подземных вод

В долине р. Оки в районе г. Дзержинска толща гипсов залегает ниже уровня реки под мощными водонасыщенными аллювиальными отложениями (рис. 33). Выщелачивание гипсов происходит в основном с поверхности, с которой взаимодействует водоносный горизонт мощностью 20 м и пористостью 22%. Здесь с площади 89,6 км² выносятся 1,15 · 10¹⁰ г гипса в год, интенсивность выщелачивания которого составляет 4,05 г/(км² · с), а скорость растворения, выраженная скоростью перехода в раствор Са, составляет 0,12 · 10⁻¹¹ г/(см³ · с).

Кинетика растворения кальцита в природных условиях оценена на примерах выщелачивания меловых карбонатных отложений Юго-Западного Кавказа (рис. 34) и нижнекаменноугольных известняков Центральной части Русской платформы (рис. 35) [Зверев, 1982]. В том и другом случае рассмотрены участки площадью 1 км².

Мощность водоносного горизонта в первом случае составляет 200 м, во втором — 100 м, коэффициент трещиноватости 1 и 0,5% соответственно. Интенсивность выщелачивания известняков, определенная балансовым методом в горных районах Кавказа, составляет 2,41, а на Русской платформе — 0,25 г/(км² · с). Скорость растворения кальцита, оцениваемая по скорости перехода Са в раствор, составляет соответственно 0,48 · 10⁻¹² и 0,2 · 10⁻¹³ г/(км² · с).

Результаты оценки скорости растворения галита, гипса и кальцита на примере отдельных природных моделей приведены в табл. 31. Они показывают, что скорость растворения этих минералов теснейшим образом связана с величинами их растворимости, а также с положением массива горных пород относительно местных базисов дренирования, т.е. с массой воды, контактирующей с породой в единицу времени, и площадью взаимодействия поверхности горной породы с природными водами, которая всегда больше в верхних, подверженных выветриванию частях

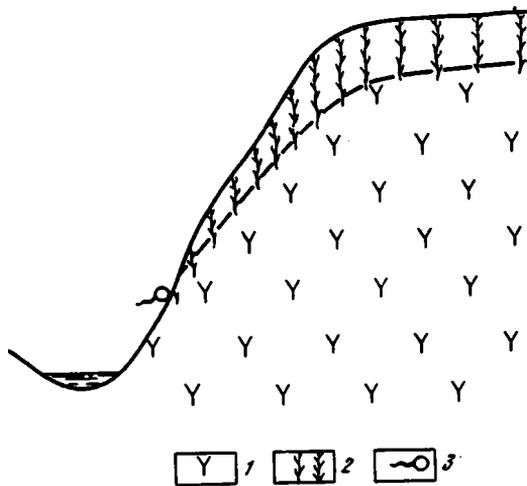


Рис. 36. Схематический разрез участка дренирования изверженных пород в Западной Грузии

1 — изверженные породы; 2 — выветрелая зона; 3 — места выхода подземных вод

массива. Количеством скорость растворения изменяется для рассмотренных минералов на пять порядков.

Инконгруэнтное растворение породообразующих силикатных и алюмосиликатных минералов, как уже сказано выше, происходит в основном в результате реакции гидролитического разложения, при реализации которой в раствор переходят соответствующие количества катионов металлов и кремнекислота. В качестве примера оценена кинетика взаимодействия подземных

вод на этапе химического выветривания с основными, средними и кислыми магматическими породами в Западной Грузии (рис. 36), результаты определения интенсивности химического выветривания которых приведены в табл. 32 [Зверев, 1983].

Скорости растворения отдельных минералов, входящих в состав изученных массивов горных пород, оценивались по количеству SiO_2 , перешедшего в 1 см^3 раствора за 1 с. Количество SiO_2 перешедшего в раствор в результате растворения того или иного силиката, оценивалось по стехиометрическим коэффициентам уравнений растворения.

По гидрогеологическим данным, мощность водонасыщенной зоны в гранитах и сиенит-диоритах составляет около 10 м, а в порфиритах — до 100 м, коэффициенты трещиноватости соответственно равны 0,2; 0,5 и 0,3. Эти данные послужили для оценки массы воды, контактирующей с породой.

В результате по уравнению (16) удалось подсчитать скорость растворения отдельных групп алюмосиликатов (табл. 33). Расчеты показали, что наибольшей скоростью растворения обладают плагиоклазы (10^{-13} — 10^{-14} молей/ $(\text{см}^3 \cdot \text{с})$) и пироксены (10^{-13}), далее идут полевые шпаты (10^{-14}) и биотит (10^{-15} — 10^{-16} молей / $(\text{см}^3 \cdot \text{с})$). В целом эта зависимость хорошо согласуется с общепринятой классификацией устойчивости минералов и приведенными в табл. 26 константами скорости растворения экспериментальных алюмосиликатов.

Для сопоставления наших результатов с экспериментальными скорость растворения была рассчитана по уравнению (15) с использованием экспериментальной константы скорости растворения при $\text{pH}=5$ (см. табл. 33). Во всех примерах площадь поверхности взаимодействия принята равной 10 см^2 на 1 г породы.

Рассчитанная таким образом скорость растворения оказалась на один-два порядка выше, чем полученная путем оценки выноса SiO_2 подземными водами, что объясняется прямой зависимостью скорости реакции от величины pH , так как экспериментальные константы получены при $\text{pH}=5$, что в природных условиях фиксируется лишь в атмосферных осадках, которые уже через несколько минут после выпадения нейтрализуются до $\text{pH}=7 \div 7,5$.

Можно считать, что согласие между значениями растворения алюмосиликатов, полученных теоретическим методом с использованием экспериментальных констант и по данным натурных наблюдений, находится в разумных пределах, так как снижение величины pH на единицу, т.е. уменьшение концентрации водородных ионов на порядок, должно приводить к пропорциональному уменьшению скорости растворения, т.е. тоже на порядок.

Таблица 31

Кинетика растворения галита, гипса и кальцита
в природных условиях

Минерал	Растворимость, г/л	Выше местных базисов дренирования		Ниже местных базисов дренирования	
		Интенсивность выщелачивания, г/(км ² · с)	Скорость растворения (по выносу катиона), г/(см ³ · с)	Интенсивность выщелачивания, г/(км ² · с)	Скорость растворения (по выносу катиона), г/(см ³ · с)
NaCl	317	350	$1,3 \cdot 10^{-9}$	25	$1,32 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	2	25,6	$0,5 \cdot 10^{-10}$	4,05	$0,12 \cdot 10^{-11}$
CaCO ₃	0,1	2,41	$0,48 \cdot 10^{-12}$	0,25	$0,2 \cdot 10^{-13}$

Таблица 32

Интенсивность химического выветривания

Порода	Минерал	Количество измененного или новообразованного минерального вещества					
		Граниты Дзиркульского массива		Сиезит-диориты бассейна р. Бжуджа		Авгит-диабазовый порфирит бассейна р. Чаквисцкали	
		г/л	10 ⁻³ г/см ² год	г/л	10 ⁻³ г/см ² год	г/л	10 ⁻³ г/см ² год
Свежая	Плагиоклаз	0,164	4,649	0,049	4,877	0,155	12,090
	Микроклин	0,069	1,956	—	—	0,011	0,858
	Анортоклаз	—	—	0,030	3,005	—	—
	Пироксен	—	—	—	—	0,128	9,984
	Биотит	0,0037	0,105	0,0014	0,137	—	—
	Хлорит	—	—	—	—	0,033	2,534
	Всего	0,2367	6,11	0,0804	8,014	0,327	25,505
Выветрелая	Гидрослюда	0,159	4,507	0,0498	4,972	—	—
	Монтмориллонит	0,016	0,454	—	—	—	—
	Смешанослойный каолинит-монтмориллонит	—	—	0,0081	0,809	0,145	11,310
	Гетит	—	—	—	—	0,016	1,248
	Всего	0,175	4,961	0,579	5,781	0,161	12,558

Таблица 33

Кинетика растворения алюмосиликатов в природных условиях

Порода	Минерал	Содержание минерала в породе, %	Масса воды, взаимодействующей с породой, см ³ /км ² ·год	Удельная региональная интенсивность выщелачивания, г/км ² ·с	Скорость растворения		Константа скорости растворения, моль/(см ² ·с)	Скорость растворения, рассчитанная по константе скорости растворения, моль/(см ³ ·с)
					г/(см ³ ·с)	моль/(см ³ ·с)		
Гранит	Плагноклазы	35,3	$2 \cdot 10^{11}$	0,291	$6,4 \cdot 10^{-13}$	$(1,07 \cdot 10^{-14})$	$5,6 \cdot 10^{-13} - 1,19 \cdot 10^{-15}$	$9,5 \cdot 10^{-12}$
	Микроклин	26,8	$2 \cdot 10^{11}$	0,216	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$(0,8 \cdot 10^{-14})$	$1,67 \cdot 10^{-16}$	$0,6 \cdot 10^{-12}$
	Бютит	26,8	$2 \cdot 10^{11}$	0,008	$0,8 \cdot 10^{-14}$	$(3,0 \cdot 10^{-16})$	—	—
Снегг-дворит	Плагноклазы	19,9	$15 \cdot 10^{11}$	0,310	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$(0,85 \cdot 10^{-14})$	$5,6 \cdot 10^{-13} - 1,19 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
	Анортотлаз	74,2	$1,5 \cdot 10^{11}$	0,347	$0,57 \cdot 10^{-12}$	$(0,95 \cdot 10^{-14})$	—	—
	Бютит	3,3	$1,5 \cdot 10^{11}$	0,010	$1,65 \cdot 10^{-14}$	$(2,75 \cdot 10^{-16})$	—	—
Порфирит	Плагноклазы	49,0	$3 \cdot 10^{11}$	1,030	$1,32 \cdot 10^{-12}$	$(2,2 \cdot 10^{-13})$	$5,6 \cdot 10^{-13} - 1,19 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$
	Микроклин	2,0	$3 \cdot 10^{11}$	0,09	$1,28 \cdot 10^{-12}$	$(2,14 \cdot 10^{-14})$	$1,67 \cdot 10^{-16}$	$0,6 \cdot 10^{-12}$
	Пироксены	35,1	$3 \cdot 10^{11}$	1,240	$156 \cdot 10^{-12}$	$(2,6 \cdot 10^{-13})$	$1,4 \cdot 10^{-14} - 1,2 \cdot 10^{-16}$	$0,8 \cdot 10^{-12}$
	Хлорит	8,9	$3 \cdot 10^{11}$	0,011	$1,44 \cdot 10^{-13}$	$(2,4 \cdot 10^{-15})$	—	—

Прямых методов, позволяющих оценить кинетику процессов преобразования минерального вещества в процессе переноса и седиментации, пока нет. Мы можем судить о темпах преобразования вещества лишь по косвенным данным.

Вниз по течению рек на юго-западном склоне Большого Кавказа в пределах полей распространения изверженных и глинисто-песчаных осадочных пород рН увеличивается примерно на 0,5, что происходит в результате гидролиза взвешенных частиц породообразующих алюмосиликатов и карбонатов. Исходя из стехиометрии этих реакций можно, конечно очень приближенно, оценить массу породы, измененной в результате взаимодействия, которая на 1 л H_2O составляет $0,2 \cdot 10^{-5}$ — $0,5 \cdot 10^{-5}$ г. Много ли это или мало? Поскольку суммарный поверхностный сток с площади бассейнов изученных рек составляет $38,15 \cdot 10^{15}$ г/год, то во время нахождения минерального вещества во взвешенном состоянии в ходе переноса и седиментации может быть изменено $19 \cdot 10^7$ г/год минерального вещества, т.е., исходя из массы механического стока, — $5 \cdot 10^{-5}\%$ его массы. Удельная интенсивность, отнесенная ко всей площади водосбора, составляет $0,215 \cdot 10^{-3}$ г/($км^2 \cdot с$). После перехода от массы измененной породы к выносу кремния, была оценена скорость растворения алюмосиликатов в процессе переноса, которая составила $1,6 \cdot 10^{-13}$ моль/($см^3 \cdot с$), т.е. она оказалась выше, чем в процессе выветривания.

Данные об изменении химического состава при переходе от поверхностных к иловым водам современных бассейнов осадконакопления позволили подойти к приближенной количественной оценке массы минерального вещества, изменяющегося на стадии начального диагенеза. Как уже сказано выше, движущей силой взаимодействия воды и породы на этом этапе являются ионы водорода, поступающие в жидкую фазу при взаимодействии H_2O и CO_2 , образующегося при преобразовании органического вещества.

Поскольку основным источником катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и SiO_2 , содержащихся в иловых водах, является минеральное вещество осадка, то мы можем принять, что разность в концентрациях названных компонентов в иловых водах современных осадков и водах водоема осадконакопления и представляет собой количество элементов, поступающих в жидкую фазу в результате взаимодействия между водой и породой (табл. 34—36).

Для оценки количества изученных при этом алюмосиликатов был составлен стехиометрический баланс масс модели взаимодействия иловой воды и породы на стадии захоронения (синдиагенез) [Зверев, 1983]. Расчеты показали, что при формировании химического состава 1 л иловых вод было преобразовано 0,458 г соответствующих силикатов.

Исходя из содержания воды в осадке можно заключить, что процессы взаимодействия воды и породы в слое осадка мощностью до 50 см приводят к преобразованию всего лишь 0,01% твердой фазы.

Скорость осадконакопления в пределах Колхиды составляет 10^{-2} см/год, а скорость преобразования достигает примерно $0,4 \cdot 10^{-2}$ г/($км^2 \cdot с$).

По выносу в жидкую фазу кремния была также оценена скорость растворения алюмосиликатов в процессе начального диагенеза, которая примерно составляет $2 \cdot 10^{-15}$ моль/($см^3 \cdot с$), т.е. она протекает примерно на порядок медленнее, чем в процессе выветривания.

Пока не представляется возможным дать хотя бы приблизительную количественную оценку интенсивности преобразования алюмосиликатов в процессах переноса, седиментации и диагенеза в океане. Вместе с тем не вызывает сомнения, что подобные процессы происходят. Особенно интенсивно они протекают в поверхностных слоях океана, где этому способствуют минимальные концентрации кремния.

Таблица 34

Баланс растворенного вещества между иловыми и поверхностными водами, г/л

Место отбора пробы	pH	Концентрация					
		K ⁺	Na ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻
Современные речные фации Аджаро-Триалетин							
Река Супса, русловые отложения	8,15	0,0002	0,0159	0,0016	0,0148	0,014	67,1
	6,85	0,0097	0,0349	0,0254	0,1014	0,049	512,6
	-1,3	+0,0095	+0,019	+0,0238	0,0866	+0,035	445,5
Река Супса, пойменные отложения	8,15	0,0002	0,0159	0,0016	0,0148	0,014	67,1
	6,85	0,0156	0,0504	0,0195	0,0629	0,0474	427,1
	-1,3	+0,0154	+0,0345	+0,0179	+0,0481	+0,0334	360,0
Река Хевисцкали	8,45	0,0005	0,0215	0,006	0,040	0,045	165,0
	7,7	0,0088	0,0595	0,0101	0,0676	0,0683	1107,6
	-0,75	+0,0083	+0,38	+0,0041	+0,0276	+0,60233	242,6
Река Бжуджа	7,35	0,0002	0,0039	0,0005	0,0052	0,008	20,7
	6,75	0,003	0,0486	0,0096	0,0356	0,0267	268,5
	-0,6	+0,0028	+0,0447	+0,00955	+0,0304	+0,0187	247,8
Река Натанеби	7,25	0,0006	0,003	0,0019	0,0102	0,0053	32,3
	6,7	0,046	0,0107	0,0283	0,0395	0,0358	272,9
	-0,55	+0,004	+0,00077	+0,0264	+0,0293	+0,0305	240,6
Река Чаквисцкали	8,4	0,0004	0,0028	0,0036	0,0084	0,015	45,1
	6,55	0,0027	0,0096	0,0197	0,0604	0,0378	292,9
	-1,85	+0,0023	+0,0068	+0,0161	+0,052	+0,0228	247,8
Река Риони, верховье, пойменные отложения	8,25	0,0004	0,0021	0,0046	0,0369	0,0059	136,1
	8,1	0,0059	0,0208	0,0246	0,0712	0,0168	402,8
	-0,15	+0,0055	+0,0187	+0,02	+0,0343	+0,0109	266,7
Река Риони, низовье, пойменные отложения	8,15	0,0007	0,0039	0,0045	0,0421	0,0091	146,4
	7,8	0,0038	0,0181	0,006	0,0453	0,0347	199,2
	-0,35	+0,0031	+0,0142	+0,00015	+0,0032	+0,0256	52,8
Река Ингури, русловые отложения	7,9	0,0009	0,0081	0,004	0,028	0,018	94,0
	7,3	0,0280	0,018	0,0074	0,070	0,0195	339,3
	-0,6	+0,0271	+0,0099	+0,0034	+0,042	+0,0015	245,3
Река Ингури, пойменные отложения	7,9	0,0009	0,0081	0,004	0,028	0,018	94,0
	7,2	0,0122	0,0232	0,0106	0,0354	0,0443	31,9
	-0,2	+0,0113	+0,0151	+0,0066	+0,0074	+0,0263	434,9
Река Хоби, русловые отложения	8,1	0,0004	0,0039	0,0022	0,0263	0,0073	93,4
	7,45	0,0052	0,019	0,01274	0,1163	0,0683	456,4
	-0,65	+0,0048	+0,0151	+0,01054	+0,09	-0,061	363,0
Река Хоби, пойменные отложения	8,1	0,0004	0,0039	0,0022	0,0263	0,0073	93,4
	7,2	0,0064	0,0202	0,0073	0,0778	0,0664	305,1
	-0,3	+0,006	+0,0163	+0,0051	+0,0515	+0,0591	211,7
Современные болотные и озерные фации Колхиды							
Набадское болото	6,5	0,0008	0,0018	0,0007	0,0102	0,0049	32,9
	5,25	0,028	0,0673	0,0087	0,0689	0,0056	213,6
	-1,25	+0,002	+0,0655	+0,008	+0,0587	+0,0007	180,7

Т а б л и ц а 34 (окончание)

Место отбора пробы	рН	Концентрация					
		K ⁺	Na ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻
Болото Григолетти	6,35	0,0006	0,0035	0,0021	0,0032	0,0038	17,0
	5,75	0,0068	0,0082	0,0188	0,0113	0,056	122,0
	-0,6	+0,0062	+0,0047	+0,0167	+0,0081	+0,0522	105,60
Озеро Имнати	7,15	0,001	0,0283	0,0052	0,0153	0,0049	87,3
	6,4	0,0036	0,00387	0,0077	0,0156	0,088	122,3
	-0,75	+0,0026		+0,0015	+0,0003	+0,0831	35,0
Озеро Малый	8,65	0,0020	0,0185	0,0061	0,0545	0,018	219,0
Нарионали	7,7	0,003	0,019	0,0149	0,0758	0,0293	309,9
	-0,95	+0,001	+0,0005	+0,00088	+0,0213	+0,0113	90,9
Озеро Палеостомн	8,65	0,1047	2,5452	0,2365	0,1216	0,008	183,0
	7,1	0,199	2,6169	0,3361	2,1874	0,0272	273,3
	-1,55	+0,0952	+0,0717	+0,0996	+2,0658	+0,0212	90,3

П р и м е ч а н и е . Верхнее значение — речные воды, среднее — иловые воды, нижнее — разность содержания компонентов между иловыми и речными водами.

Т а б л и ц а 35

Интенсивность преобразования минерального вещества при взаимодействии с подземными водами на этапе катагенеза

Гидродинамический режим катагенеза	Площадь реализации процесса, км ²	Масса подземных вод, л/с	Вьщелачивание			Преобразование		Суммарное преобразование
			NaCl	CaSO ₄	CaCO ₃	полевых шпатов, плагиоклазов	пироксенов, амфиболов, хлоритов	
Инфильтрационный катагенез (Колхидская впадина, карбонатные породы)	12 650	560	$\frac{800,8^*}{63,3}$	$\frac{439,0}{34,7}$	$\frac{150,6}{11,9}$	$\frac{0,380}{0,03}$	$\frac{1380,78}{109,93}$	
Инфильтрационный катагенез (Колхидская впадина, терригенные породы)	12 650	56	$\frac{975,2}{77,09}$	$\frac{25,5}{2,01}$	$\frac{14,5}{1,14}$	$\frac{272,0}{21,5}$	$\frac{243,4}{19,24}$	$\frac{1530,6}{120,90}$
Инфильтрационный катагенез (Большой Кавказ и Аджаро-Триалетия)	11 620	40	$\frac{7,72}{0,66}$	$\frac{2,12}{0,18}$	$\frac{10,56}{0,91}$	$\frac{437,56}{37,65}$	$\frac{8,96}{0,77}$	$\frac{466,92}{40,17}$
Элизионный катагенез (Колхидская впадина)	3 000	5,3	$\frac{367,4}{122}$	$\frac{5,37}{1,8}$	$\frac{9,23}{3}$	$\frac{26,01}{8,6}$	$\frac{45,04}{15}$	$\frac{453,05}{150,4}$

* Верхнее значение — г/с, нижнее — 10⁻³ г/(км² · с)

Таблица 36

Скорость преобразования алюмосиликатов при взаимодействии с природными водами на отдельных этапах осадочного процесса

Этап осадочного процесса	Скорость растворения алюмосиликатов, моль/(см ³ ·с)	Этап осадочного процесса	Скорость растворения алюмосиликатов, моль/(см ³ ·с)
Выветривание	$10^{-13} - 10^{-14}$	Инфильтрационный катагенез	10^{-18}
Перенос и седиментация Диагенез	10^{-13} 10^{-15}	Элизонный катагенез	10^{-19}

Катагенез

Химические реакции преобразования алюмосиликатов, а также результаты количественного изучения выноса химических элементов подземными водами зоны активного водообмена [Зверев, 1982] показывают, что преобразование минерального вещества потоком инфильтрационных подземных вод сопровождается переходом из твердой в жидкую фазу и выносом катионов металлов и кремнекислоты.

Оценка интенсивности преобразования минерального вещества при его взаимодействии с подземными водами на этапе катагенеза выполнена методом приближенного баланса масс на примере Западной Грузии; результаты приведены в табл. 35. Они показывают, что интенсивность преобразования минерального вещества в результате реализации процессов катагенеза в пределах Колхидской впадины во многом связана с литологическим составом водовмещающих пород. Так, в карбонатных породах интенсивность выщелачивания основных породообразующих минералов составляет $11,9 \cdot 10^{-3}$ г/(км²·с), в терригенных интенсивность преобразования силикатов характеризуется величиной $40,4 \cdot 10^{-3}$ г/(км²·с), а выщелачивания карбонатов — $1,14 \cdot 10^{-3}$ г/(км²·с). Высокие показатели "выщелачивания" галоидов и сульфатов связаны, по-видимому, с интенсивным выносом Cl, Na, Ca и SO высокоминерализованными рассолами из нижележащих юрских отложений. Более высокими темпами преобразования силикатов и алюмосиликатов характеризуются процессы глубинного инфильтрационного катагенеза, реализуемого в результате деятельности углекислых вод Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии ($114 \cdot 10^{-3}$ г/(км²·с) для силикатов и всего $0,91 \cdot 10^{-3}$ г/(км²·с) для карбонатов). Для зоны развития элизонного катагенеза темпы преобразования минерального вещества несколько ниже, чем при инфильтрационном катагенезе ($23,6 \cdot 10^{-3}$ для силикатов и $3 \cdot 10^{-3}$ г/(км²·с) для карбонатов).

От величин интенсивности преобразования минерального вещества (см. табл. 35) легко перейти к показателям скорости растворения силикатов. Так, скорость растворения алюмосиликатов в процессе инфильтрационного катагенеза составляет $n \cdot 10^{-18}$ моль/(см³·с), элизонного — $n \cdot 10^{-19}$ моль/(см³·с). Необходимо учесть, что это средние цифры. В этапы активизации процессов перераспределения подземных вод скорость растворения алюмосиликатов должна существенно возрастать.

Таким образом, подводя итоги приближенной количественной оценки интенсивности преобразования породообразующих силикатов на основных этапах осадочного процесса (табл. 36), можно заключить, что ее показатели меняются в пределах шести порядков, достигая максимальных значений на этапе переноса, когда с породой взаимодействуют природные воды, масса которых на два-три порядка превышает массу минерального вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергетический анализ отдельных стадий осадочного процесса показал, что на всех его этапах одной из движущих сил является изменение энергии системы, связанное с природными водами: их гравитационное перемещение под действием механического потенциала и изменение химической энергии в связи с перераспределением в жидкой фазе активных компонентов, определяющих преобразование минерального вещества, и с отводом перешедших из твердой в жидкую фазу продуктов реакции в результате взаимодействия воды и породы. Следовательно, на всех процессах, и особенно на начальных этапах осадочного, природные воды являются активной действующей силой, обуславливающей изменение минерального вещества горных пород.

Обширный фактический материал, накопленный к настоящему времени, позволил выделить специфические типы гидрогеохимических сред, под которыми понимается совокупность геохимических параметров природных водных растворов, в условиях которых реализуются главные этапы седименто- и литогенеза.

Показано, что основные этапы осадочного процесса существенно отличаются по гидродинамическим и гидрогеохимическим условиям (табл. 37). Выявлена четкая связь отдельных этапов осадочного процесса с определенными типами природных вод.

Все перечисленные в таблице типы природных вод характеризуются присущими только им массами, отношением к массе взаимодействующей с ними породы и временем этого взаимодействия.

В основу количественной оценки масс воды, контролирующей осадочный процесс на различных его этапах, положено изучение динамики воды в пределах отдельных блоков земной коры и водных бассейнов. Рассмотрены все типы природных вод, участвующих в осадочном процессе: поверхностные, контролирующие выветривание, перенос и седиментацию, свободные и связанные подземные воды, участвующие в диагенезе, катагенезе и метаморфизме.

Для начальных стадий седиментогенеза — мобилизации и переноса — отношение между взаимодействующими массами воды и породы составляет 2—3 тыс., а на этапе катагенеза — несколько сотых, т.е. уменьшается более чем на 5 порядков.

Важным фактором преобразования минерального вещества в ходе осадочного процесса является время взаимодействия в системе вода—порода, которое изменяется от нескольких минут при взаимодействии атмосферных осадков с поверхностными частями земной коры до десятков и сотен миллионов лет на этапах катагенеза, т.е. в пределах 12 порядков. Время взаимодействия тесным образом связано со скоростями движения природных вод, величины которых, достигая в поверхностных водотоках 10^2 — 10^3 см/с, снижаются в толще земной коры на глубинах 2—4 км до 10^{-9} — 10^{-11} см/с, т.е. меняются, как и время взаимодействия, на 12 порядков.

Скорость движения природных вод является определяющей для установления преобладающего режима массопереноса, который на поверхности и в верхних частях земной коры обуславливается конвекцией, а в глубоких — диффузией.

Все перечисленные выше параметры в значительной мере обуславливают режим процессов взаимодействия минерального вещества с природными водами.

Таблица 37

Гидрогеохимическая характеристика основных стадий осадочного процесса

Стадия осадочного процесса	Тип природных вод, контролирующих процессы седименто- и литогенеза	Масса породы, г	Масса воды, взаимодействующая с породой, г	Отношение масс воды и породы, $\Gamma_{\text{вод}}/\Gamma_{\text{пор}}$	Время взаимодействия, с	
Мобилизация	поверхностная	Атмосферные осадки	$121 \cdot 10^{18}$	$258 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^3$	$10^3 - 10^4$
	подземная	Подземные воды зоны активного водообмена	$295 \cdot 10^{21}$	$135 \cdot 10^{24}$	$5 \cdot 10^2$	$10^5 - 10^7$
Перенос (кшетогенез)	Поверхностные временные водотоки, реки	$18,5 \cdot 10^{15}$	$44,7 \cdot 10^{21}$	$2,5 \cdot 10^3$	$10^4 - 10^2$	
	Внутренние моря и океаны	$1,4 \cdot 10^{18}$	$1,34 \cdot 10^{24}$	10^6	$3 \cdot 10^{10}$	
Седиментация	Реки	$625 \cdot 10^{18}$	$2,12 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$10^5 - 10^6$	
	Болота, маломинерализованные озера					$102,5 \cdot 10^{18}$
	Солоноватые и соляные озера					$85,4 \cdot 10^{18}$
гальмиролиз	Внутренние и окраинные моря	$20,5 \cdot 10^{15}$	$0,7 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^7$	
	Океан	$2 \cdot 10^{15}$	$13 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	
Диagenез	Континентальные водоемы и водотоки	$13,3 \cdot 10^{21}$	$1,2 \cdot 10^{21}$	10^{-1}	$10^6 - 10^7$	
	Внутренние и окраинные моря	$12,8 \cdot 10^{21}$	$1,2 \cdot 10^{21}$	10^{-1}	$10^{10} - 10^{11}$	
	Океан	$190 \cdot 10^{21}$	$19 \cdot 10^{21}$	10^{-1}		
Катагенез ранний инфильтрационный	Подземные воды зоны замедленного водообмена на платформах и в прогибах	$88 \cdot 10^{21}$	$40,9 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$10^{11} - 10^{12}$	
	Подземные воды глубокой циркуляции в горно-складчатых областях					

Скорость движения воды, см/с	Преобладающий режим массопереноса	Индексы неравновесности природных вод по отношению к некоторым породообразующим минералам ($I = \lg \frac{Q}{K}$)					Порядок показателя кинетики преобразования алюмосиликатов, τ ($\text{см}^3 \cdot \text{с}$)	
		кальцит	кварц	диопсид	альбит	иллит		
10^{-1}	Конвекция	-4	-1	-16	-8	-98	10^{-13}	
10^{-3}	"	0,2 -- -2	-0,5	-3 -- -8	-2 -- -5	-25 -- -50	10^{-14}	
$2-3 \cdot 10^2$	"	-2	-1	-10	-7	-54	10^{-13}	
$2-3 \cdot 10^2$	"	-0,5 -- -2	0 -- -0,5	-2 -- -6	-1 -- -4	0 -- -40		
10	"	{	0 -- -3	0 -- -1	-5 -- -8	-3 -- -8	-20 -- -94	—
10^{-1}			1	0	0	-1	20	—
10^{-1}			—	—	—	—	—	—
10^{-1}	"	—	—	—	—	—	—	
$10^{-4} - 10^{-5}$	Диффузия	+1 -- -1	+0,5 -- -1	-1 -- -17	-1 -- -7	-10 -- -80	10^{-15}	
$10^{-4} - 10^{-5}$	"	—	—	—	—	—	—	
$10^{-5} - 10^{-7}$	"	{	+0,5	+0,5	-2 -- -4	-1 -- -3	+20	10^{-17}
			-1	+0,5 -- -1	-5 -- -8	-1 -- -3	-40 -- -50	10^{-18}

Таблица 37 (окончание)

Стадия осадочного процесса	Тип природных вод, контролирующих процессы седиментационно- и литогенеза	Масса породы, г	Масса воды, взаимодействующая с породой, г	Отношение масс воды и породы, $\Gamma_{\text{вод}}/\Gamma_{\text{пор}}$	Время взаимодействия, с
Элизионный	Освобождающиеся физически связанные воды	$64 \cdot 10^{21}$	$11,1 \cdot 10^{21}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$10^{11} - 10^{14}$
рассольный	Седиментационные воды	—	—	—	$10^{14} - 10^{15}$
Катагенез глубинный инфильтрационный	Подземные воды зоны крайне замедленного водообмена	$185 \cdot 10^{21}$	$0,6 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{12} - 10^{14}$
элизионный	Освобождающиеся физически связанные воды	$128 \cdot 10^{21}$	$11,4 \cdot 10^{21}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$10^{12} - 10^{14}$
	Освобождающиеся химически связанные воды		$6,2 \cdot 10^{21}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$10^{14} - 10^{16}$
рассольный	Седиментационные воды	—	—	—	$10^{15} - 10^{16}$

Термодинамический анализ показал, что природные воды, контролирующие начальные этапы осадочного процесса, высоко неравновесны с породообразующими минералами, за исключением гидроксидов алюминия, образование и накопление которых происходит в основном в тропиках и субтропиках в условиях высокой обводненности и минимального времени взаимодействия воды и породы, а затем по мере роста концентрации элементов в жидкой фазе и в глинистых минералах. Высокая неравновесность природных вод с породами наряду с высокими скоростями движения воды приводит к интенсивному выносу входящих в состав породообразующих минералов компонентов, и в первую очередь катионов металлов. В итоге — высокие показатели кинетики преобразования минерального вещества ($10^{-13} - 10^{-14}$ г/(см³ · с)) и соответственно высокие значения массы измененной породы.

По мере возрастания времени взаимодействия воды и породы растет содержание элементов в жидкой фазе, снижается степень неравновесности вод с большинством минералов и происходит изменение равновесных минеральных ассоциаций.

В результате переноса мобилизованного вещества, во время которого также происходит интенсивное, но кратковременное преобразование части минерального вещества, показатель кинетики которого составляет 10^{-13} г/(см³ · с), мобилизованный материал попадает в новые, контролирующие современную седиментацию гидрогеохимические среды: от кислых, высоко агрессивных вод болот, до равновесных с многими породообразующими минералами вод соляных озер. В таких разнообразных средах равновесные глинистые минералы меняются от каолинита в болотах до иллита и хлорита в минерализованных озерах. На иловые воды современных осадков, контролирующие процессы диагенеза, большое внимание оказывает органика, захороняемая вместе с минеральным веществом. Ее разложение сопровождается выделением значительных количеств CO₂ и созданием неравновесных условий между

Скорость движения воды, см/с	Преобладающий режим массопереноса	Индексы неравновесности природных вод по отношению к некоторым породообразующим минералам ($I = \lg \frac{Q}{K}$)					Порядок показателя кинетики преобразования алюмосиликатов, г/(см ³ · с)
		кальцит	кварц	диоксид	альбит	иллит	
10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹⁰	"	+1	+0,5	0 - -3	-1	+10 - +20	10 ⁻¹⁹
—	—	—	—	—	—	—	—
10 ⁻⁹ - 10 ⁻¹¹	"	—	—	—	—	—	—
10 ⁻⁹ - 10 ⁻¹¹	"	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

водой и породой, что, в свою очередь, приводит к преобразованию минерального вещества (10⁻¹⁵ г/(см³ · с)).

В ходе катагенеза резко возрастает время взаимодействия воды и породы, снижается скорость движения подземных вод и уменьшается степень неравновесности между жидкой и твердой фазами. По мере движения воды в толще пород происходит накопление в них большинства химических элементов и в соответствии с этим изменение равновесных с жидкой фазой глинистых минералов: от смешаннослойных каолинит-монтмориллонитов и монтмориллонитов, равновесных с подземными водами, характеризующими зону раннего катагенеза, до гидрослюдистых минералов в средах подземных вод зоны глубинного катагенеза. В соответствии со снижением степени неравновесности происходит и уменьшение значений кинетических показателей, которые для процессов раннего катагенеза составляют 10⁻¹⁷ — 10⁻¹⁸ г/(см³ · с).

Еще меньшими величинами кинетических показателей (10⁻¹⁹ г/(см³ · с)) характеризуются процессы элизионного катагенеза, обусловленные выделением связанных вод в ходе погружения осадочных пород.

Таким образом, в ходе осадочного процесса минеральное вещество претерпевает по меньшей мере 7—8 переходов из одной гидрогеохимической среды в другую. Из табл. 37 видна четкая связь между отдельными этапами осадочного процесса и массой природных вод, взаимодействующих с минеральным веществом горных пород, временем их взаимодействия, степенью неравновесности воды и породы, основными направлениями и кинетикой преобразования минерального вещества.

Несомненно, что в ходе седиментогенеза и начального этапа литогенеза — диагенеза минеральное вещество находится в постоянном, а на последующих этапах литогенеза — в частичном контакте с различными типами природных вод, которые в

зависимости от их химического состава и времени взаимодействия с породой оказывают то или иное влияние на особенности преобразования твердой фазы, количественные показатели которого могут быть оценены термодинамическими и кинетическими методами.

В Приложении даны наиболее характерные примеры химических анализов практически всех типов природных вод, контролирующих основные процессы седименто- и литогенеза, полученные автором во время многолетних полевых и экспедиционных исследований, а также по данным К.К. Вотинцева, В.А. Грабовникова, И.Г. Кисина, А.И. Короткова, В.В. Красинцевой, Л.М. Лебедева, Е.В. Пиннекера, М.И. Тарасова, С.Л. Шварцева и Л.Е. Штеренберга.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

Химический состав атмосферных осадков (в мг/л), выпадающих на территории России

Климатические зоны, области	рН	Минерализация	Содержание компонентов						
			K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Избыточного увлажнения	5,8	19,85	0,45	3,0	0,6	0,8	5,0	5,0	4,1
Достаточного увлажнения									
Европейская часть России	5,9	20,2	0,7	2,4	0,5	2,0	5,7	5,7	1,8
Азиатская часть России	6,0	17,35	0,7	1,55	0,2	2,0	5,45	4,35	1,5
Недостаточного увлажнения	6,3	47,7	0,8	4,1	2,0	6,0	16,0	13,6	3,7
Сухая	7,1	177,6		21,2	3,2	24,2	53,0	35,8	38,9
Высокогорная									
Кавказ	6,1	28,8	0,65	2,5	1,6	2,0	13,6	5,8	1,5
Азональные участки									
морские побережья	6,5	46,85		5,9	2,5	3,8	19,5	7,75	6,1
промышленные районы	6,45	89,95		8,05	4,6	10,2	21,3	21,6	11,1
вулканические районы	5,24	65,21	1,26	16,3	0,67	2,18	10,3	32,2	2,3
Средневзвешенная по количеству осадков	6,06	29,47	0,645	3,14	0,70	3,37	9,13	7,24	3,89

Приложение 2

Средний химический состав природных вод местного поверхностного стока (в мг/л), контролирующих мобилизацию основных ландшафтных зон Европейской части России

Климатические и ландшафтные зоны	Пределы колебания, рН	Минерализация	Содержание компонентов					
			K ⁺ + Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Избыточного увлажнения, таежно-тундровая	5,5—6,0	19,47	1,64	1,17	2,45	6,77	4,88	2,49
Достаточного увлажнения, лесная и лесостепная	6,0—6,5	69,80	1,63	2,55	12,93	43,14	7,50	0,71
Недостаточного увлажнения, степная	6,5—7,0	184,74	9,99	6,44	34,32	104,43	22,76	6,1
Сухая, полупустынная	6,75—7,35	477,02	85,83	13,08	47,46	88,35	186,13	53,35
Избыточного увлажнения, горная	6,0—6,5	57,94	0,76 + 3,30	2,91	12,04	31,23	6,2	1,3

Приложение 3

**Средний химический состав речных вод (в мг/л),
контролирующих перенос и седиментацию основных лавдифтных зон
Европейской части России**

Ландшафтная зона	Период	pH	Минерализация	Содержание компонентов						
				K ⁺ + Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
Тундровая	Паводок	6,4	13,80	2,4	0,3	1,5	4,67	1,93	3,0	—
	Межень	6,5	38,89	8,27	0,83	2,8	15,23	5,23	6,53	—
Таяжная	Паводок	6,88	71,28	3,73	3,1	10,6	27,46	19,96	2,16	4,27
	Межень	7,38	280,66	3,60	11,3	47,03	153,3	39,63	2,83	8,07
Лесная	Паводок	7,22	110,52	3,1	3,62	20,08	58,7	16,04	322	5,76
	Межень	7,28	472,06	17,94	20,48	74,7	280,32	55,2	15,08	8,34
Лесостепная	Паводок	7,98	299,83	27,22	7,72	46,5	128,58	54,36	28,48	6,97
	Межень	7,75	564,27	43,94	20,34	82,24	289,1	81,1	39,26	8,35
Степная	Паводок	7,69	758,22	96,24	30,36	88,28	186,4	288,46	61,54	6,94
	Межень	7,53	2386,1	350	114	170	530	860	358	4,1
Горная	Паводок	7,36	116,38	6,0	2,7	19,56	66,85	14,72	1,73	4,82
	Межень	7,42	217,39	9,97	6,17	37,65	126,13	27,66	3,83	5,98
Равнинные части горных рек	Паводок	7,68	308,3	15,75	8,95	434	153,1	69,85	6,75	10,5
	Межень	7,41	563,91	43,1	18,75	90,4	219,7	149,06	34,3	8,6

Приложение 4

**Химический состав вод типичных пресных
и солоноватых озер (в мг/л), контролирующих седиментацию
в различных ландшафтных условиях**

Ландшафтная зона	Озера	pH	Минерализация	Содержание компонентов							
				K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
Тундровая	Икровка	—	45,8	0,9	6,1	1,9	2,5	8,0	2,4	14,0	10
	Аляска	—	19,9	0,4	3,3	0,3	1,4	4,7	2,5	3,8	3,5
	Лох-Марлих, Шотландия										
Таяжная	Байкал	7,6	102,5	2,1	4,1	3,0	15,7	68,3	5,0	0,7	3,6
Лесная	Эри	—	225,4	1,4	8,2	8,7	39	121	28,0	17,0	2,1
Тропическая	Танганьика	—	567,0	33,1	59,9	41,6	11,9	381,3	4,3	28,3	6,6
Горная	Цюрихское	—	213,1	2,8	2,3	7,2	41	145	11,1	0,8	2,9
Степная	Демкино	8,7	2017,1	15,4	528,3	88,7	10,5	168,0	1195,6	8,0	26,0
Сухая	Балхаш	8,6	769,0	132,8		36,6	36,5	283,7	162,9	109,2	7,3
Сухая	Балхаш, западный										
Сухая	Балхаш, восточный	9,05	5373,1	1407		287,5	16,4	847,3	1682	1128	4,9
Пустынная	Чад, Центральная Африка	8,9	1631,7	41,3	358,9	20,5	16,4	1157,9	85,1	25,9	29,7

Приложение 5

Средний химический состав вод поверхностных водоемов (в мг/л),
контролирующих седиментацию в сухой зоне

Место отбора	pH	Минерализация	Содержание компонентов							
			K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
Черное море	8,25	18574,8	190,0	6038,4	643,9	221,4	189,1	1448,1	10024,0	0,35
Соляные озера										
Крымского происхождения										
Тарханкутской группы	—	109174	1244	33162	4099	1331	257	9386	59695	—
Евпаторийской группы	—	126279	2127	40925	3009	1145	1149	1134	76820	—
Керченской группы	—	293382	3634	88739	18221	811	569	5997	175411	—
Перекопской группы	—	299432	202	54800	31900	11793	1271	906	198560	—
Соляные озера										
Крымского континентального происхождения										
Каспийское море	8,3	12786	83	3144	725	343	222	2977	5292	—
Солоноватые озера Прикаспия	7,98	7878,5	183,5	2375	255	180	195	940	3750	—

Приложение 6

Химический состав вод океанов и внутренних морей

Место отбора	Глубина, м	pH	Eh, мВ	Минерализация, г/л	Содержание компонентов						
					K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Атлантический океан											
Поднятие Барракуда	45	8,32	+414	36,6	335	10700	1340	401	20700	2980	157
Гваделупский пролив	23	8,34	+354	38,0	337	11400	1370	359	21400	3020	159
Карибское море	7	8,27	+318	36,7	416	11100	1430	388	20100	3170	151
Мексиканский залив	13	8,16	+342	36,3	432	11300	1400	368	21000	3020	159
Черное море	1	8,35	+405	17,6	239,7	5200,5	739,1	201	9498,0	1518,1	170,8
Тихий океан											
Центрально-Американский желоб	52	7,77	—	34,7	390	10400	1340	380	19240	2830	122
континентальный склон океаническое ложе	25	8,15	—	34,6	390	10300	1326	390	19130	2970	119
Калифорнийский залив	50	8,11	—	35,1	390	10750	1322	370	19090	3020	124
	50	8,06	—	35,0	390	10800	1310	380	19430	2980	122

Приложение 7

Химический состав вод бассейнов современного осадконакопления и поровых вод их донных осадков, мг/л

Место отбора	pH	Минерализация	Содержание компонентов								
			K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
река Волга	8,18	187,1	2,5	4,4	8,5	30,0	0,2	2,5	17,0	122,0	
Иваньковское водохранилище, поровые воды донных осадков	6,89	867,2	7,8	20,0	37,7	126,2	9,25	46,0	4,2	616,0	
озеро Севан											
водная толща	9,2	612,4	28,7	55,9	33,9	—	62,3	16,9	414,7		
поровые воды донных осадков	8,0	2374,8	106,7	206,7	260,7	—	70,9	967,3	762,5		

Приложение 8

Химический состав иловых вод Тихого океана

Место отбора пробы	Глубина водоема, м	Глубина отбора пробы в осадке, см	pH	Eh, мВ	Соленость, ‰	Содержание компонентов									
						г/л						мг/л			
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	Al	Mg
Центрально-Американский желоб	5546	10—20	7,40	+20	36,90	0,49	11,3	0,199	1,289	20,66	2,78	0,183	15,9	0,55	13,7
		430—440	7,55	+85	37,39	0,53	11,1	0,186	1,345	20,79	2,88	0,561	22,5	0,39	1,58
Тихий океан															
материковый склон	3103	10—20	7,56	+55	37,38	0,51	11,2	0,212	1,366	20,79	3,02	0,281	33,5	0,44	1,74
		345—355	7,83	-15	36,65	0,52	10,8	0,049	1,161	21,05	0,86	1,708	25,5	0,28	0,45
	2172	15—20	7,50	+120	36,41	0,53	11,5	0,088	1,198	20,54	1,97	0,586	20,5	0,45	0,092
		280—290	7,69	+100	35,63	0,54	11,3	0,035	1,169	20,28	1,25	1,452	25,5	0,45	0,007
океаническое ложе	4300	15—20	7,83	+159	—	0,62	12,1	0,192	1,366	22,55	3,07	0,317	13,5	0,29	1,87
		420—430	7,75	+165	—	0,54	10,8	0,140	1,312	20,28	2,16	0,781	18,5	0,17	0,102
	4107	15—20	8,10	+440	36,75	0,53	11,3	0,199	1,361	20,16	2,98	0,220	16,5	0,58	13,7
		420—440	7,76	+40	36,22	0,51	11,3	0,134	1,279	20,28	2,06	0,659	20,2	0,34	0,067
Калифорнийский залив, впадина Пескадеро															
глубоководная часть	3804	10—20	7,65	+75	36,52	0,543	10,9	0,273	1,292	20,28	2,69	0,537	40,0	0,35	9,15
		390—400	7,32	+10	35,92	0,596	10,7	0,131	1,264	20,66	1,44	1,269	20,5	0,39	0,11
склон	2656	10—20	7,49	+150	37,27	0,586	11,0	0,350	1,294	20,28	3,55	0,207	32,5	0,32	0,271
		440—450	7,48	-215	37,22	0,855	10,8	0,280	1,336	20,41	3,46	0,754	32,5	0,38	1,32

Приложение 9

**Химический состав поровых вод осадков океана по данным
Initial report of the Deep Sea Drilling Project**

Место отбора пробы	Глубина, м	pH	Минерализация, г/л	Содержание компонентов							
				г/л						мг/л	мкг/л
				K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
Скв. 27	32	—	36,11	0,419	11,1	1,185	0,522	20,05	2,53	0,28	29,8
Атлантический океан,	49	—	36,18	0,405	11,0	1,156	0,587	20,27	2,43	0,32	25,7
глубина	143	—	34,77	0,251	10,7	1,092	0,807	19,88	1,82	0,17	48,0
249 м	—	—	34,09	0,270	10,4	1,030	0,960	20,02	1,23	0,21	25,7
5251 м	371	—	34,28	0,186	10,4	0,835	1,550	20,39	0,82	0,09	22,9
Скв. 92	35	7,0	34,92	0,19	10,7	1,23	0,71	20,2	1,65	0,22	24,0
Мексиканский залив,	92	6,3	40,2	0,17	12,7	1,46	0,80	24,9	0,15	0,19	21,6
глубина	131	6,4	57,49	0,27	18,5	1,82	0,97	35,6	0,2	0,11	21,9
5273 м	180	7,0	80,58	0,42	28,4	1,59	0,89	47,0	2,06	0,30	24
Скв. 497	233	6,9	171,7	0,44	64,8	1,15	0,84	102,0	2,30	0,15	23,7
Тихий океан,	4,5	7,56	33,35	0,47	10,2	1,20	0,36	19,1	1,96		57,1
глубина	38,5	7,51	30,25	0,51	10,3	1,19	0,09	17,8	0,29		71,2
2388 м	138	7,75	26,1	0,51	9,5	0,96	0,07	14,7	0,29		68,3
	238,0	7,80	19,69	0,35	7,15	0,45	0,07	11,3	0,29		85,6
	394,5	7,35	15,53	0,31	5,3	0,17	0,11	9,0	0,57		70,7

Приложение 10

Химический состав грунтовых вод, мг/л

Подземные воды зоны активного водообмена	pH	Средние концентрации									Средняя минерализация
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	
Грунтовые воды выщелачивания тропической и субтропической областей	6,40	2,25	13,9	16,6	8,07	10,6	8,87	96,5	1,87	21,9	181
области многолетней мерзлоты	6,68	1,15	9,46	20,8	6,36	5,58	5,55	98,8	0,61	9,63	159
области умеренного климата	6,82	3,04	23,8	37,3	10,5	10,9	14,7	212	1,43	14,3	328
Горных областей	7,11	1,20	9,85	29,8	8,54	6,13	18,3	120	2,76	15,2	202
Среднее	6,75	1,94	13,9	26,1	8,37	8,30	11,9	132	1,67	15,3	220
Грунтовые воды континентального засоления	7,50	15,2	172	115	59,4	202	328	344	10,4	26,0	1273
Средний состав подземных вод зоны активного водообмена	6,92	4,59	45,5	43,9	18,6	47,0	75,1	174	3,41	17,4	431

Приложение 11

Химический состав подземных вод
зоны сравнительно активного водообмена

Скважина, источник, глубина, м	Минерализация, мг/л, г/л*	pH	Содержание компонентов, мг/л, г/л*							
			K ⁺ + Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
Тумово, Северо-Запад Русской платформы, 54—56	1176,1		229,0	38,9	82,2	193,0	—	511,0	122,0	—
Боровичи, скв. 15, Русская платформа, 27,9	1530,4	7,9	443,5	3,6	12,0	622,2	48,0	395,1	6,0	—
Скв. Хилово, Русская платформа, 170	2561,3	7,1	44,6	39,5	646,0	244,0	—	1511,0	76,2	—
Старая Русса, скв. 12, Русская платформа 57— 68	23790,7	7,3	307,0	291,6	325,6	128,1	—	125,1	1613,3	—
Дер. Яблонев- ка, скважина, Русская платформа, Западно- Ладожский грабен 71,4—270,8	2483,9	7,4	636	8,18	171	153	—	46,1	1396	—
Михалево, Балтийский щит, Карельский перешеек, 151	*14,91	6,6	4,1	*0,09	1,1	0,02	—	0,0	9,6	—
Соликамск, скв. 1020, Предуральский прогиб, 130,6	*109,434	7,25	38,455*	1,131	2,091	0,090	—	5,430	62,237	—
Нальчик, скв. 1, Предкавказский прогиб, 1016— 1063	1725,5	—	52,0	7,0	12,0	443,0	—	4,0	411,0	51,5

Приложение 12

Химический состав подземных вод
зоны замедленного водообмена, г/л

Скважина, глубина, м	Минерализация	pH	Содержание компонентов							
			K ⁺ + Na ⁺		Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
Скв. Песочное, Балтийский щит, Карельский перешеек, 735	137,02	—	50,6		0,3	2,8	0,02	0,0	83,8	—
Скв. Печенга, Балтийский щит, Кольский полуостров, 1200 м	50,9	9,2	6,5		0,5	11,8	0,3	0,0	31,8	—
Скв. Богородская, Тотьма, Север Русской платформы	50,191	6,7	16,9		0,975	1,01	0,056	5,85	26,4	—
Скв. Унская, север Русской платформы, 155	43,029	7,5	14,07		0,41	1,92	0,083	1,323	25,223	—
Соликамск, скв. 84, Предуральский прогиб, 119—132	214,309	6,9	2,921	67,840	6,080	4,765	0,134	2,246	130,323	—
Карабулин, скв. 50, Восточное Предкавказье, 1671—1729	30,319	—	0,160	11,13	0,150	0,267	0,813	0,044	17,73	0,025
Георгиевская, скв. 1, Восточное Предкавказье, 1709—1734	27,826	—	0,052	6,518	0,088	0,224	2,221	0,029	9,523	0,039
Малая Ерма, скв. 3, Восточно-Сибирская платформа, 830—832	194,59	7,6	2,55	71,0	0,43	2,37	0,05	4,19	114	—

Приложение 13

Химический состав подземных вод
зоны весьма замедленного водообмена, г/л

Скважина, глубина, м	Минерализация	pH	Содержание компонентов								
			$K^+ + Na^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2	Br^-	
г. Котлас, скв. Р-1, Русская платформа, 1572— 1579	241,342	—	69,274	3,916	17,862	0,037	0,0683	149,083	—	0,487	
г. Любим, Русская платформа, 3102— 3118	270,895	—	0,675	28,214	0,724	69,566	0,067	0,005	169,277	—	2,367
Русский хутор, Восточное Предкавказье, 3337— 3346	133,626	—	1,28	42,0	0,528	7,669	0,645	0,063	80,97	0,067	0,404
Челекен, скважина, Западно- Туркменская впадина	270,071	5,8	0,650	82,060	2,622	18,732	0,013	0,370	165,0	0,001	0,623
Челекен, скважина, Западно- Туркменская впадина	241,344	6,0	0,390	67,290	3,502	21,006	0,034	0,474	148,0	0,002	0,646
Тьнская скважина, Восточно- Сибирская платформа, 791— 756	374,13	6,2	39,7	43,9	14,4	45,8	—	0,15	227	—	3,18
Щелошнинская пл., скв. 1-Б, Восточно- Сибирская платформа, 416—502	421,39	4,0	22,54	42,6	27,0	58,0	1,71	0,25	265,0	—	4,29

ЛИТЕРАТУРА

- Албуя С.П.** Рудопонисковая гидрогеохимия. М.: Ун-т Дружбы народов, 1969. 244 с.
- Алексин О.Я.** Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1953. 296 с.
- Баас-Беккинг Л.Г.М., Каплан А.Р., Мур Д.** Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 11–84.
- Барабанов Л.Н., Дислер В.Н.** Азотные термы СССР. М.: ЦНИИКИФ, 1968. 120 с.
- Барсуков В.Л.** Сравнительная планетология и ранняя история Земли // Геохимия. 1985, № 1. С. 3–19.
- Басков Е.А.** Минеральные воды и палеогидрогеология Сибирской платформы. М.: Недра, 1976. 148 с.
- Бернал Дж., Фаулер Р.** Структура воды и ионных растворов // Успехи физ. наук. 1934. Т. 14, вып. 5.
- Блох А.М.** Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
- Бондаренко С.С.** О динамике подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна // Изв. вузов. Геология и разведка. 1961. № 4. С. 96–106.
- Бочевер Д.М., Гармонов И.В., Лебедев А.В., Шестаков В.М.** Основы гидрогеологических расчетов. М.: Недра, 1969. 366 с.
- Брилинг И.А.** Фильтрация в глинистых породах: Обзор. М.: ВИМС, 1984. 57 с.
- Будыко М.И.** Тепловой баланс земной коры поверхности. Л.: Гидрометеоздат, 1956. 255 с.
- Валашко М.Г.** Геохимия галогенеза // Сб. трудов геол. фак. МГУ. М.: Изд-во МГУ, 1961. С. 211–220.
- Вассоевич Н.Б.** О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза // Геология и геохимия. Л.: Госгостехиздат, 1957. С. 156–176.
- Вассоевич Н.Б.** Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков // Новости нефт. техники. Геология. 1960. № 4. С. 11–15.
- Веригин Н.Н.** О кинетике растворения солей при фильтрации воды в грунтах // Растворение и выщелачивание горных пород. М.: Госстройиздат, 1957. С. 84–113.
- Вернадский В.И.** История минералов земной коры // Избранные произведения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 4, кн. 2.
- Верховский А.Б., Юргина Е.К., Шуколюков Ю.А.** Распространенность благородных газов в мантии Земли и ее дегазация // Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985. С. 46–47.
- Винклер Г.** Генезис метаморфических пород. М.: Мир, 1969. 247 с.
- Виноградов В.И.** Изотопный состав серы как показатель условий осадконакопления в докембрии // Проблемы осадочной геологии докембрия. 1975. Вып. 4, кн. 2. С. 53–63.
- Виноградов А.П.** Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 242 с.
- Ворожков П.П.** Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 188 с.
- Гавриленко Е.С., Дерзгольц В.Д.** Глубинная гидросфера Земли. Киев: Наук. думка, 1971. 272 с.
- Гармонов И.В., Иаанов А.В., Сугробов В.М.** Области питания и разгрузки подземных вод юго-восточной части Западно-Сибирской низменности // Проблемы гидрогеологии. М.: Госгеолтехиздат, 1960. С. 71–82.
- Гаррелс Р.М.** Минеральные равновесия при низких температурах и давлении. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 306 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Гаррелс Р.М., Маккензи Ф.** Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1971. 272 с.
- Гинзбург И.И.** Типы древних кор выветривания, формы их проявления и классификация // Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып. 6. С. 71–101.
- Голубев В.С., Гарибянц А.А.** Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968. 191 с.
- Гольдберг В.М., Скворцов Н.П.** Проницаемость и фильтрация в глинах. М.: Недра, 1986. 160 с.
- Гольдберг Э.Д.** Геохимия моря // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 431–459.
- Грабовников В.А., Зверев В.П.** Новые данные о разгрузке глубоких напорных вод в озеро Севан // Материалы к V конф. младших науч. сотрудников и аспирантов. М.: Изд-во ЛГТИ АН СССР, 1960. С. 5–8.
- Грабовников В.А., Рубейкин В.З., Самсонова Л.М., Самсонов Б.Г.** Формирование и строение ореолов рассеяния вещества в подземных водах. М.: Недра, 1977. 137 с.
- Гришанин К.В.** Динамика русловых потоков. Л.: Гидрометеоздат, 1979. 311 с.
- Гуревич А.Е.** Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. Л.: Недра, 1969. 111 с.
- Данель П.** Измерение потока подземной воды // Гид-

- рогеология и гидрология аридной зоны земного шара. М., 1959. Вып. 2. С. 165–182.
- Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований, М.: Мир, 1967. 299 с.
- Джамалова А.С. Тепловой поток и генерация радиогенного тепла в эпигерцинских структурах Дагестана // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176, № 1. С. 76–80.
- Дислер В.Н. Общие принципы гидрогеохимического анализа и основные закономерности геохимии кремнезема вод подземной гидросферы // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 4. С. 916–921.
- Дольников В.А., Зверев В.П. Энергетический эффект термической аномалии Янгантау // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 4. С. 26–33.
- Дривер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
- Дриц В.А., Сломимская М.В., Юркова Р.М. Восстановленные газы в серпентинах ранней генерации и их генетическое значение // Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985. С. 19–20.
- Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
- Заводнов С.С. Карбонатное и сульфидное равновесия в минеральных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1965. 120 с.
- Зайцев И.К. Основные черты и некоторые задачи изучения гидрогеохимии СССР // Тр. ВСЕГЕИ. 1975. Т. 241. С. 117–126.
- Зверев В.П. Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142, № 5. С. 1158–1161.
- Зверев В.П. Гидрогеохимические исследования системы гипсы–подземные воды. М.: Наука, 1967. 99 с.
- Зверев В.П. Роль атмосферных осадков в круговороте химических элементов между атмосферой и литосферой // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181, № 3. С. 716–719.
- Зверев В.П. Об энергетическом эффекте геохимических процессов // Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972. С. 144–154.
- Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Недра, 1982. 186 с.
- Зверев В.П. Энергетика гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза. М.: Наука, 1983. 135 с.
- Зверев В.П., Гричук Д.В. Термодинамические модели природных вод, контролирующих современный седиментогенез и начальный диагенез осадков Колхиды // Моделирование гидрогеохимических процессов и научные основы гидрогеохимических прогнозов. М.: Наука, 1985. С. 43–58.
- Зверев В.П., Дольников В.А., Хуторской М.Д. и др. О кинетике и тепловом эффекте окисления сульфидов // Геохимия. 1983. N 11. С. 1067–1616.
- Зверев В.П., Кононов В.И., Ильин В.А. и др. Миграция химических элементов в подземных водах СССР. М.: Наука, 1974. 239 с.
- Зверев В.П., Рубейкин В.З. Роль атмосферных осадков в круговороте химических элементов между атмосферой, литосферой и гидросферой // Изв. вузов. Геология и разведка. 1973. № 12. С. 54–60.
- Зверев В.П., Тимофеев П.П. Гидрогеохимические фациальные среды современного осадконакопления Колхиды и направление преобразования минерального вещества в процессе седиментогенеза // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 1. С. 30–37.
- Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции // Тр. ВНИИГ. 1956. Вып. 33. 219 с.
- Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеина З.А., Сергеев Е.М. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающихся температур и давлений // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1977. № 3. С. 80–97.
- Зотов И.А., Жуков В.В. Трансмагматические флюиды как форма дегазации мантии Земли // Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985. С. 9–10.
- Зхус И.Д., Бахтин В.В. Литогенетические преобразования глин в зонах аномально высоких пластовых давлений. М.: Наука, 1979. 140 с.
- Игнатович Н.К. Зональность формирования и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктуры // Вопр. гидрогеологии и инж. геологии. 1950. Сб. 13. С. 6–22.
- Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
- Ильин В.А., Кононов В.И., Поляк Б.Г. Физическое состояние воды в подземной гидросфере // Миграция химических элементов в подземных водах СССР. М.: Наука, 1974. С. 8–10.
- Казанский Ю.П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. М.: Наука. 1969. 127 с.
- Казанский Ю.П. Седиментология. Новосибирск: Наука, 1976. 272 с.
- Каменский Г.Н., Толстихина М.М., Толстихин Н.И. Гидрогеология СССР. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 366 с.
- Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
- Кашик С.А., Карпов И.К. Физико-химическая теория формирования минеральной зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.
- Келлер У.Д. Основы химического выветривания // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 85–195.
- Керн Р., Вайсброт А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.
- Кирюхин В.А., Толстихин Н.И. Региональная гидрогеология. М.: Недра, 1987. 382 с.
- Ковда В.А. Основы учения о почвах: Общая теория почвообразовательных процессов. М.: Наука, Т. 1, 2. 1975.
- Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964. 350 с.
- Кольская сверхглубокая. М.: Недра, 1984. 490 с.

- Кононов В.И.** К вопросу о влиянии температуры и давления на распространение ионов в природных растворах // Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М.: ВИМС, 1968. С. 76–85.
- Кононов В.И.** Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука, 1983. 215 с.
- Кононов В.И., Зверев В.П., Хуторской М.Д.** и др. Геотермальная активность и осадочный процесс в Карийско-Мексиканском регионе. М.: Наука, 1990. 192 с.
- Кононов В.И., Зверев В.П., Щербаков А.В.** Проблемы гидрогеохимических процессов седиментогенеза и литогенеза // Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии. М.: Наука, 1989. С. 186–198.
- Копелиович А.В.** Эпигенез древних толщ Русской платформы. М.: Наука, 1985. 312 с.
- Копорушич В.И.** Условия накопления и литогенез нижнемеловых отложений Зырянской впадины. М.: Наука, 1979. 179 с.
- Коржинский Д.С.** Теория процессов минералообразования. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 24 с.
- Коржинский Д.С.** Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 108 с.
- Короткевич Г.В.** Соляной карст. Л.: Недра, 1970. 255 с.
- Коротков А.И.** Гидрогеохимический анализ при региональных геологических и гидрогеологических исследованиях. Л.: Недра, 1983. 231 с.
- Коротков А.И., Павлов А.Н.** Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 220 с.
- Коссовская А.Г.** Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 206 с.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д.** Фацис регионального эпигенеза и метагенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968. № 7. С. 3–18.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д.** Проблема эпигенеза // Эпигенез и его минеральный индикатор. М.: Наука, 1971. С. 9–34. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 221).
- Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Рыженко Б.Н.** и др. Геохимические особенности эволюции поровых вод седиментационных бассейнов (в связи с участием их в стратиформном рудообразовании) // Геохимия, 1984. № 8. С. 1155–1170.
- Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В.** и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
- Крайнов С.Р., Швец В.М.** Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 286 с.
- Ларин В.Н.** Гипотеза изначально гидридной Земли. М.: Недра, 1980. 215 с.
- Левич В.Г.** Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1952. 699 с.
- Летников Ф.А.** Избранные потенциалы образования минералов (химическое родство) и применение их в геохимии. М.: Недра, 1965. 116 с.
- Летников Ф.А.** Глубинная дегазация в геологической истории Земли // Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985. С. 5–6.
- Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрип Б.О.** Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 216 с.
- Лисицын А.К.** Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 247 с.
- Лисицын А.П.** Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 с.
- Лисицын А.П.** Процессы океанической седиментации. М.: Наука, 1978. 292 с.
- Логвиненко Н.В.** Литология и палеогеография продуктивной толщи Донецкого карбона. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1953. 436 с.
- Логвиненко Н.В.** Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л.: Наука, 1968. 92 с.
- Лопатин Г.В.** Наносы рек СССР. М.: Географгиз, 1952. 367 с.
- Любимова Е.А.** Источники глубинного тепла Земли и термические свойства планет земного типа // Проблемы глубинного теплового потока. М.: Наука, 1966. С. 27–30.
- Лялько В.И.** Методы расчета тепла и массопереноса в земной коре. Киев: Наук. думка, 1974. 131 с.
- Лялько В.И., Митник М.М.** Исследования процессов переноса тепла и вещества в земной коре. Киев: Наук. думка, 1978. 150 с.
- Макаренко Ф.А.** Некоторые результаты изучения подземного стока // Тр. лаборатории гидрогеол. проблем АН СССР. 1948. Т. 1. С. 51–56.
- Макаренко Ф.А., Зверев В.П., Кононов В.И.** и др. Гидрофизическая зональность // Тепловой режим недр СССР. М.: Наука, 1970. С. 173–181.
- Манская С.М., Дроздова Т.В.** Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
- Маракушев А.А.** Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968. 200 с.
- Маракушев А.А., Перчук Л.Л.** Термодинамические модели флюидного режима Земли // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. С. 102–120.
- Махнач А.А.** Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
- Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли.** Л.: Гидрометеониздат, 1974. 638 с.
- Мишук Б.М.** Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев: Наук. думка, 1974. 87 с.
- Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.** Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
- Мошин А.С., Сорохтин О.Г.** Эволюция океанов и геохимия континентов // Палеовулканология. М.: Наука, 1984. Т. 3. С. 22–35.
- Муравьев В.И.** Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых формаций. М.: Наука, 1983. 207 с.
- Мухин Ю.В.** Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1965. 200 с.
- Мюллер Г.** Диагенез (и катагенез) глинистых осадков // Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. С. 122–164.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.** Справочник термодинамических величин: (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Никитина А.П., Витовская И.В., Никитин К.И.** Минералого-геохимические особен-

- ности образования кор выветривания на разных породах // *Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания*. Минск, 1969. С. 59–69.
- Николаевский В.Н.* Конвективная диффузия в пористых средах // *ПММ*. 1959. Т. 23, вып. 6. С. 37–44.
- Никольский Н.С.* Принципы моделирования равновесных составов поликомпонентных флюидных фаз (на примере систем $H-O-C$) и их роль в магматизме // *Докл. АН СССР*. 1981. Т. 237, № 4. С. 983–988.
- Никольский Н.С.* Флюиды в магматических процессах // *Магма и магматические флюиды*. М.: Наука, 1985. С. 141–144.
- Овчинников А.М.* Минеральные воды. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.
- Овчинников А.М.* Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
- Одрова Т.В.* Гидрофизика водоемов суши. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 311 с.
- Орлеков В.В.* Физические основы эволюции перисферы Земли. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 247 с.
- Павлов А.Н.* Геологический круговорот воды на Земле. Л.: Недра, 1977. 143 с.
- Патрашев А.Н.* Диффузия солей при фильтрации по трещинам // *Изв. НИИ Гидротехники*. 1946. Т. 46. С. 76–94.
- Патрашев А.Н., Аратонян И.К.* Диффузия солей при одномерной фильтрации // *Там же*. 1941. Т. 30. С. 43–60.
- Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971. 252 с.
- Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
- Пиннекер Е.В.* Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966. 332 с.
- Питьева К.Е.* Гидрогеохимия: (Формирование химического состава подземных вод). М.: Изд-во МГУ, 1978. 328 с.
- Подземный сток на территории СССР. М.: Изд-во МГУ, 1966. 303 с.
- Поляк Б.Г., Кропоткин П.Н., Макаренко Ф.А.* Основные проблемы геоэнергетики // *Энергетика геологических и геофизических процессов*. М.: Наука, 1972. С. 7–26.
- Поляк Б.Г., Смирнов Я.Б.* Связи глубинного теплового потока с тектоническим строением континентов // *Геотектоника*. 1968. № 4. С. 17–19.
- Прошляков Б.К.* Зависимость коллекторских свойств от глубины залегания и литологического состава пород // *Геология нефти и газа*. 1960. № 12. С. 24–29.
- Пустовалов Л.В.* Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение // *О вторичных изменениях осадочных пород*. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 3–52. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 5).
- Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
- Ронов А.Б.* Осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1980. 78 с.
- Ронов А.Б., Хаин В.Е., Балуховский А.Н., Сеславинский К.Б.* Изменения распространности объемов и скоростей накопления осадочных и вулканогенных отложений в фанерозе (в пределах современных материков) // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1976. № 12. С. 5–12.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры // *Геохимия*. 1976. № 127. С. 1763–1795.
- Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворе. М.: Мир, 1965. 276 с.
- Рыженко Б.Н.* Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 191 с.
- Рыженко Б.Н., Мельникова Г.Л., Шваров Ю.В.* Основные черты формирования химического состава водных растворов земной коры // *Геохимия*. 1977. № 6. С. 819–830.
- Рябчиков И.Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.
- Рябчиков И.Д.* Водные растворы в верхней мантии и проблемы дегазации Земли // *Подземные воды и эволюция литосферы*. М.: Наука, 1985. Т. 1. С. 176–187.
- Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
- Сергиенко С.И.* Гидрогеотермический режим недр Вос-точного Предкавказья. М.: Наука, 1971. 152 с.
- Скворцов Г.Г.* О скорости развития карстав гипсах // *Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов*. М.: ВСЕГИНГЕО, 1956. С. 173–176.
- Смирнов С.И.* Некоторые вопросы региональной динамики подземных вод в связи с геохимическими закономерностями // *Бюл. МОИП. Отд. геол.* 1970. Т. 45, №5. С.118–131.
- Смирнов С.И.* Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1971. 216 с.
- Смирнов С.И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974. 263 с.
- Смирнов С.И.* Региональная динамика подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1979. 105 с.
- Смирнов Я.Б.* Электрохимические характеристики природных вод // *Материалы к научно-технической конференции 20–30 апреля 1965 г.* М.: Изд-во ПНИИИС Госстроя СССР, 1965. С. 123–125.
- Смит Ф.Г.* Физическая геохимия. М.: Недра, 1968. 475 с.
- Соколов Д.С.* Основные условия развития карста. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 322 с.
- Сорохтин О.Г.* Глобальная эволюция Земли. М.: Наука, 1974. 182 с.
- Стадник Е.В.* Гидрогеологические особенности верейских карбонатных отложений Нижнего Поволжья в связи с вопросами газонефтеносности // *Науч.-техн. сб. по геол. разработкам, транспорту и использованию природ. газа*. 1965. Вып. 3/4. С. 55–65.
- Сташук М.Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 208 с.

- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 212 с.; Т. 2. 574 с.; 1962. Т. 3. 550 с.
- Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.
- Сузорова В.М.* Современные гидротермальные системы // Тепловой режим недр СССР. М.: Наука, 1970. С. 181–199.
- Тейлор Х.П.* Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1972. С. 213–298.
- Тимофеев П.П.* Геология и фации юрской угленосной формации Южной Сибири. М.: Наука, 1969. 460 с.
- Тимофеев П.П.* Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее образования. М.: Наука, 1970. 207 с.
- Тимофеев П.П.* Роль литологии в развитии геологической науки // Будущее геологической науки. М.: Наука, 1985. С. 17–25.
- Тимофеев П.П., Зверев В.П.* Гидрогеохимические среды современного седименто- и литогенеза // Литология и полез. ископаемые. 1991. № 2. С. 76–89.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н.* Эволюция бассейнов седиментации в истории Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 7. С. 10–34.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н., Зверев В.П.* Баланс природных вод и эволюция осадочного процесса // Подземные воды и эволюция литосферы. М.: Наука, 1985. Т. 1. С. 206–226.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н., Зверев В.П.* Баланс вод современного осадочного процесса // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287, № 6. С. 1465–1469.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н., Зверев В.П.* Гидросфера и эволюция Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1988. № 6. С. 3–19.
- Тимофеев П.П., Шербаков А.В.* Проблемы гидрогеохимии литогенеза // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 2. С. 32–43.
- Тимофеев П.П., Шербаков А.В., Ильин В.А.* Энергетика осадочного процесса. М.: Наука, 1989. 205 с.
- Тихонов А.Н.* О влиянии радиоактивного распада на температуру земной коры // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1937. № 3.
- Толстухин И.Н., Азбель И.Л., Шарков И.В.* Изотопы ^3He и ^{129}Xe в мантии Земли и проблемы ранней дегазации // Геохимия. 1985. № 11. С. 1465–1469.
- Файф У., Прайс Н., Томпсон А.* Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981. 436 с.
- Файф У., Тернер Р., Ферхуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 415 с.
- Фебридж Р.У.* Фазы диагенеза (диагенез в узком смысле, катагенез и гипергенез) и аутигенное минералообразование // Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. 27–91 с.
- Ферронский А.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983. 227 с.
- Фотиади Э.Э.* О зависимости пористости и плотности пород осадочного покрова от глубины их залегания // Геология нефти. 1957. № 4. С. 39–50.
- Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и телепередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
- Хадаканз Н.Э., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* Фильтрация воды через тонкопористые стеклянные мембраны // Коллоид. журн. 1980. Т. 42, № 5. С. 911–915.
- Хашк В.Е.* Общая геотектоника. М.: Недра, 1973. 511 с.
- Хелгесон Г.К.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967. 184 с.
- Химия океана.* М.: Наука, 1979. Т. 1. 518 с.; Т. 2. 536 с.
- Ходаковский И.Л.* Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях: Автореф. дис. д-ра хим. наук. М., 1975. 53 с.
- Холодов В.Н.* Эволюция состава питающих провинций в истории Земли // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 191–209.
- Холодов В.Н.* Новое в познании катагенеза // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 3. С. 3–22; № 5. С. 15–32.
- Холодов В.Н.* Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 151 с.
- Холодов В.Н.* Эволюция кремненакопления в истории Земли // Происхождение и практическое применение кремнистых пород. М.: Наука, 1986. С. 5–6.
- Хорн Г.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
- Хребтов А.И.* Природа внутреннего тепла нефтегазовых площадей // Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 1. С. 86–102.
- Челищев В.* Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 203 с.
- Чилингар Дж.В.* Диагенез (и катагенез) карбонатных пород // Диагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. С. 165–290.
- Шваров Ю.В.* Расчет равновесного состава гидрогеохимических систем методом минимизации свободной энергии // Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 297 с.
- Швец В.М.* Органическое вещество подземных вод. М.: Недра, 1973. 191 с.
- Швецов П.Ф.* Геотермические условия мезозойско-кайнозойских нефтеносных бассейнов. М.: Наука, 1974. 131 с.
- Шестаков В.М.* Динамика подземных вод. М.: Изд-во МГУ, 1973. 327 с.
- Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
- Шмидт О.Ю.* Четыре мифа о происхождении Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 120 с.
- Шопф Т.* Палеоокеанология. М.: Мир, 1982. 311 с.
- Шутов В.Д.* Минеральные парагенезы грауквакковых комплексов. М.: Наука, 1975. 110 с.

- Щербаков А.В.* Геохимические процессы окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере // Сов. геология. 1956. № 56. С. 72–82.
- Щербаков А.В.* Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
- Щербаков А.В., Зверев В.П.* Гидрогеохимические среды подземных водных растворов и закономерности их взаимодействия с минеральными веществами горных пород // Докл. сов. геол. к 26-й сессии МГК. Гидрогеология, инж. геология и строит. материалы. М.: Наука, 1980. С. 100–104.
- Щербаков А.В., Козлова Н.Д., Смирнова Г.Н.* Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. С. 219.
- Энгельгарт В.* Поровое пространство осадочных пород. М.: Недра, 1964. 230 с.
- Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 252 с.
- Яцимирский К.Б., Васильев В.П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
- Aagaard P., Helgeson H.C.* Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions I. Theoretical consideration // Am. J. Sci. 1982. Vol. 282. P. 237–285.
- Barton P., Bethke P., Toulmin P.* Equilibrium in ore deposits // Miner. Soc. Amer. Spec. Pap. 1963. № 1. P. 171–185.
- Berner R.A.* Principles of chemical sedimentology. N.Y.: McGraw-Hill, 1971. 240 p.
- Berner R.A.* Rate control of mineral dissolution under Earth surface conditions // Amer. J. Sci. 1978. Vol. 278, № 9. P. 1235–1252.
- Berner R.A.* Early Diagenesis: A Theoretical Approach. N.Y.: Pr. Un. Press, 1980. 250 p.
- Berner R.A., Sjöberg E.L., Schott J.* Mechanisms of pyroxene and amphibole weathering. 1. Experimental studies // Third Intern. symp. on water-rock interaction: Proceedings. Edmonton: Alberta Res. Council, 1980. P. 44–45.
- Feth J.H., Roberson C.E., Polzer W.L.* Sources of mineral constituents in water from granitic rocks Sierra Nevada, California and Nevada // Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1964. № 1535-3. P. 3–70.
- Fournier R.O.* Solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C // Bull. Geol. Soc. Amer. 1960. Vol. 71, № 12. P. 1867–1968.
- Frederickson A.F.* Mechanism of weathering // Ibid. 1951. Vol. 62. P. 221–232.
- Fritz B.* Etude thermodynamique et simulation des reactions entre mineraux et solutions application à la geochemie des alferitions et des eaux continentales. Strasbourg, 1975. 152 p.
- Geochemie des interactions entre les eaux, les mineraux et les roches. Tarbes, 1980. 239 p.
- Helgeson H.C.* Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. 1. Thermodynamic relations // Geochim. et cosmochim. acta. 1968. Vol. 32. P. 853–877.
- Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1969. Vol. 267. P. 729–804.
- Helgeson H.C.* Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions // Geochim. et cosmochim. acta. 1971. Vol. 35. P. 421–469.
- Helgeson H.C.* Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. N.Y.: Wiley, 1979. P. 568–610.
- Helgeson H.C., Brown T.H., Leeper R.H.* Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geological systems involving solid and aqueous phases at 1 atm and 0 to 300°C. San Francisco: Freeman, Cooper and Co, 1969. 253 p.
- Hess H.H.* History of ocean basins // Petrol. Stud. 1962. Volume in honour of A.F. Buddington. P. 599–620.
- Holdren G.F.H., Berner R.A.* Mechanism of feldspar weathering. 1. Experimental studies // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 43. P. 1161–1171.
- Initial reports of DSDP. Wash. (D.C.): US gov. print. off., 1969–1983. Vol. 1–71.
- Kulp J.L.* Origin of the hydrosphere // Bull. Geol. Soc. Amer. 1951. Vol. 62. № 3. P. 326–330.
- Lasaga A.C.* Rate laws of chemical reactions in kinetics of geochemical processes // Rev. Miner. 1981. Vol. 8. P. 1–67.
- Lasaga A.C.* Kinetics of silicate dissolution // Extended abstr. of Fourth Intern. symp. on water/rock interaction. Misasa, 1983. P. 271–274.
- Lasaga A.C.* Chemical kinetics of water-rock interaction // J. Geophys. Res. 1984. Vol. 80, № 86. P. 4009–4025.
- Livingstone D.A.* Chemical composition of rivers and lakes data of geochemistry // Bull. US Geol. Surv. 1963. № 440-G. P. 1–64.
- Loughman F.C.* Chemical weathering of the silicate minerals. N.Y.: Elsevier, 1969. 154 p.
- Manheim F.T., Sayles F.L.* Interstitial water studies on small core samples // Initial reports of the DSDP. Wash. (D.C.): US gov. print. off., 1969. Vol. 1. P. 403–410.
- Paces T.* Chemical characteristics and equilibrium in natural water felsic rock – CO₂ system // Geochim. et cosmochim. acta. 1972. Vol. 36. P. 217–240.
- Paces T.* Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock // Ibid. 1973. Vol. 37. P. 2641–2663.
- Paces T.* Kinetics of natural water systems // Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in ground water hydrology. Vienna: Intern. Atom. Energy Agency, 1976. P. 85–108.
- Paces T.* Základy geochemie vod. Pr.: Academia, 1983. 300 s.
- Parkhurst D.L., Plummer L.N., Thorstenson D.C.* Balance – a computer program for calculating mass transfer for geochemical reaction in ground water // US Geol. Surv. Water-Res. Invest. 1982. № 14. P. 28.
- Parkhurst D.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N.* PHREEQE – a computer program geochemical calculations // Ibid. 1980/1982. Vol. 96. P. 33.
- Perkins T.K., Johnston O.C.* A review of diffusion and dispersion in porous media // Soc. Petrol. Eng. J. 1963. Vol. 3, № 1. P. 68–77.
- Petrovich R., Berner R.A., Coldhaber H.B.* Rate control in dissolution of alkali feldspar. 1. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. Vol. 40. P. 437–548.
- Pettijohn F.J.* Sedimentary rocks. N.Y., 1949. 526 p.
- Plummer L.N., Yones B.F., Truesdell A.H.* WATEQ – a

- Fortran V version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural water // US Geol. Surv. Water-Res. Invest. 1976/1978. № 13. P. 35.
- Powers M.C.* Adjustment of clays chemical change and the concept of the equivalence level // Clays and clay minerals: Proc. VI Nat. conf. N.Y.: Pergamon press, 1959. P. 309–326.
- Rona P.A., Thompson G., Hottle M.J. et al.* Hydrothermal activity of the Trans-Atlantic geotraverse hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge crest of 26°N // J. Geophys. Res. B. 1984. Vol. 83, N 13. P. 11365–11377.
- Rubey W.W.* Geologic history of sea water: an attempt to State the problem // Bull. Geol. soc. Amer. 1951. Vol. 62, N 9. P. 1111–1148.
- Schott Y., Berner R.A., Sjöberg E.L.* Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. 1. Experimental studies of iron-free minerals // Geochim. et cosmo-chim. acta. 1981. Vol. 45. P. 2123–2135.
- Singer P.C., Strumm W.* Acidis mine drainage the rate-determining step // Science. 1970. Vol. 167, № 3921. P. 1121–1123.
- Standacher T., Allegre C.Y.* Terrestrial xenology // Earth and Planet. Sci. Lett. 1982. Vol. 60. P. 389–406.
- Tardy Y.* Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs // Chem. Geol. 1971. Vol. 7, № 2. P. 253–271.
- Timofeev P.P., Zverev V.P.* Hydrochemical facies of recent sedimentation in Kolhida and the direction of transformation of the mineral substance in the process of sedimentogenesis // Proc. Intern. symp. on water-rock interaction. Prague, 1976. P. 102–108.
- Wallast R.* Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solution at low temperature // Geochim. et cosmochim. acta. 1967. Vol. 31, № 5. P. 635–648.
- Zobell C.E.* Changes produced by microorganism in sediments after deposition // J. Sediment. Petrol. 1942. Vol. 12. P. 127–136.
- Zverev V.P.* Regional quantitative estimation of the processes of in the zone chemical weathering // Proc. of the Second Intern. symp. on water-rock interaction. Strasburg, 1977. Vol. 1. P. 165–173.
- Zverev V.P.* Hydrogeochemical peculiarities of water-rock interaction during initial diagenesis (on examples of recent continental sedimentation of Kolhida) // Fourth Intern. symp. on water-rock interaction. Misasa, 1983. P. 573–575.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава первая	
Движущие силы осадочного процесса	5
Источники энергии, обуславливающие развитие осадочного процесса	5
Энергетический анализ отдельных стадий осадочного процесса	11
Глава вторая	
Баланс природных вод литосферы и осадочный процесс	14
Состояние воды в гидросфере	14
Происхождение гидросферы	17
Количественная оценка содержания воды в земной коре	22
Круговорот природных вод	25
Массы подземных вод, выделяющиеся из осадочных отложений	28
Массы природных вод, участвующих в осадочном процессе	31
Глава третья	
Массоперенос природных вод и содержащихся в них химических элементов	41
Подвижность поверхностных вод	41
Механизм и скорость движения подземных вод	42
Основные виды массопереноса в природных водах	46
Общие закономерности массопереноса в гидросфере	51
Глава четвертая	
Строение природных водных растворов	57
Химические равновесия в природных водах	57
Электрохимические состояния природных вод	60
Формы нахождения химических элементов в природных водах	67
Глава пятая	
Взаимодействие природных вод с горными породами и растворенным веществом	75
Физическое взаимодействие на границе раздела фаз	75
Физико-химическое взаимодействие минералов с природными водами	77
Направленность процессов взаимодействия воды и породы	81
Кинетика процессов взаимодействия воды и породы	92
Глава шестая	
Гидрогеохимические среды современного седименто- и литогенеза	98
Природные воды, контролирующие выветривание и мобилизацию вещества	98
Природные воды, контролирующие перенос вещества в ходе седиментогенеза	101
Природные воды, контролирующие седиментацию	102
Природные воды, контролирующие процессы литогенеза	105
Общая схема соотношения отдельных этапов осадочного процесса с природными водами	108
Глава седьмая	
Направленность гидрогеохимических процессов преобразования минерального вещества на отдельных этапах осадочного процесса	116
Химическое выветривание и мобилизация вещества	116
Перенос, седиментация и диагенез	121
Катагенез	133
	173

Глава восьмая

Кинетика гидрогеохимических процессов и преобразование минерального вещества на отдельных стадиях осадочного процесса	140
Выветривание	141
Перенос, седиментацию и начальный диагенез	147
Катагенез	150
Заключение	151
Приложение	157
Литература	166

CONTENTS

Introduction	3
Chapter one	
Driving forces of the sedimentary process	5
Sources of energy controlling the sedimentary process evolution	5
Separate stages of sedimentary process analysed from the energy viewpoint	11
Chapter two	
The lithospheric natural water balance and the sedimentary process	14
State of water in the hydrosphere	14
Origin of the hydrosphere	17
Quantitative assessment of water contained in the earth's crust	22
The natural water cycle	25
The subsurface water masses separating from sedimentary sequences	28
The natural water masses involved in the sedimentary process	31
Chapter three	
Mass transportation of natural waters containing chemical elements	41
The surface water mobility	41
Mechanism and velocity of the subsurface water movement	42
Main types of mass transportation in natural waters	46
General regularities of mass transportation in the hydrosphere	51
Chapter four	
The structure of natural water solutions	57
Chemical equilibrium in natural waters	57
Electrochemical state in natural waters	60
Forms of occurrence of chemical elements in natural waters	67
Chapter five	
The natural water-rock-dissolved matter interaction	75
Physical interaction at the interface between the phases	75
The physical-chemical interaction of minerals and natural waters	77
The trend of the water-rock interaction processes	81
The kinetics of the water-rock interaction processes	92
Chapter six	
Hydrogeochemical media of the recent sedimento-lithogenesis	98
Natural waters controlling weathering and mobilization of matter	98
Natural waters controlling the transportation of matter during the sedimentogenesis	101
Natural waters controlling the sedimentation	102
Natural waters controlling the lithogenesis	105
The general scheme of relations between separate stages of sedimentary process and natural waters	108
Chapter seven	
The trend of hydrogeochemical processes of the mineral matter transformation at separate stages of sedimentary process	116
Chemical weathering and mobilization of matter	116

Transportation, sedimentation and diagenesis	121
Catagenesis	133
Chapter eight	
The kinetics of hydrothermal processes and the mineral matter transformation at separate stages of sedimentary process	140
Weathering	141
Transportation, sedimentation and initial diagenesis	147
Catagenesis	150
Conclusions	151
Supplement	157
Bibliography	166

Научное издание

Зверев Валентин Петрович

ГИДРОГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Труды, вып. 477

Утверждено к печати

Геологическим институтом РАН

Руководитель фирмы "Наука — геология" И.С. Власов

Редактор издательства Л.П. Шекина. Художественный редактор И.Ю. Нестерова

Технический редактор Т.В. Жмелькова. Корректор Л.А. Агеева

Набор выполнен в издательстве на компьютерной технике

ИБ № 49055

Подписано к печати 23.02.93

Формат 70 × 100 ¹/₁₆. Гарнитура "Таймс"

Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,3. Усл. кр.-отт. 14,6

Уч.-изд. л. 16,7. Тираж 360 экз. Тип. зак. 179.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"

199034, Санкт-Петербург В-34, 9-я линия, 12

