

В.П. Зверев

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

ЗЕМНОЙ КОРЫ

И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL GEOSCIENCE**

V.P. ZVEREV

**SUBSURFACE WATERS
OF THE EARTH'S CRUST
AND GEOLOGICAL PROCESSES**

**MOSCOW
SCIENTIFIC WORLD**

2006

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ГЕОЭКОЛОГИИ

В.П. ЗВЕРЕВ

**ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ
ЗЕМНОЙ КОРЫ
И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

МОСКВА
НАУЧНЫЙ МИР

2006

УДК 556
ББК 26.35
З 43

Зверев В.П.

Подземные воды земной коры и геологические процессы. – М.: Научный мир. 2006 – 256 с.

Монография посвящена исследованию роли всех типов подземных вод земной коры в развитии основных геологических процессов: выветривания, литогенеза, метаморфизма, магматизма, вулканизма. Дана количественная оценка массопотоков подземных вод основных глобальных циклов их круговорота, включая гидрогеологический, литогенетический, геологический и гидротермальный. Рассмотрены механизмы, направленность и кинетика преобразования вещества горных пород при взаимодействии с подземными водами и закономерности перераспределения химических элементов в подземной гидросфере. Показано влияние антропогенных изменений подземных вод на геологическую среду.

Книга рассчитана на широкий круг геологов: гидрогеологов, геохимиков, литологов, геофизиков, инженер-геологов, геоэкологов и др.

Ил. 55, Табл. 64, Библиогр.: 295 назв.



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 06-05-78000

Zverev V.P.

Subsurface waters of the Earth's Crust and geological processes. – М.: Scientific World. 2006 – 256 p.

The monograph develops the investigation of all type subsurface waters role in development the principal geological processes: weathering, lithogenesis, metamorphism, magmatism and volcanism. Quantitative estimation of subsurface waters massflows of the basic cycle their circulation: hydrogeological, lithogenetical, geological and hydrothermal is given. The mechanism, the trend and kinetic of matters rocks change at interaction with subsurface waters and peculiarity migration of chemical elements in subsurface hydrosphere is considered. The influence of subsurface waters anthropogenic change on geological environment is showed.

For wide round of geologists: hydrogeologists, geochemists, lithologists, geophysics, engineering geologists, geoecologists and all.

Fig. 55, Tabl. 64, Bibliogr. 295.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	11
-----------------------	----

Глава 1

Подземные воды в земной коре	14
Формы существования подземных вод.....	14
Происхождение гидросферы и флюидный режим земной коры.....	18
Массы воды в земной коре.....	23

Глава 2

Массопотоки подземных вод	29
Механизм и скорость движения подземных вод.....	29
Динамика подземной гидросферы верхних частей земной коры.....	32
Массы подземных вод, выделяющиеся из осадочных отложений.....	35
Количественная структура основных массопотоков подземных вод.....	38

Глава 3

Строение природных водных растворов	45
Химические равновесия в подземных водах.....	45
Электрохимические состояния подземных вод.....	49
Формы нахождения химических элементов в подземных водах.....	53
Термодинамическое моделирование состояний химических элементов в подземных водах.....	60

Глава 4

Взаимодействие подземных вод с горными породами	64
Физическое взаимодействие на границе раздела фаз.....	64
Физико-химическое взаимодействие минералов с подземными водами.....	67
Направленность процессов взаимодействия воды и породы.....	71
Кинетика процессов взаимодействия воды и породы.....	78

Глава 5

Массопотоки химических элементов в подземных водах.....	83
Формирование химического состава подземных вод.....	83
Механизм массопереноса вещества в подземных водах.....	94
Глобальные массопотоки.....	97
Региональный массоперенос.....	102
Сравнительная оценка моделей массопереноса на различных уровнях гидросферы.....	109
Массопотоки микроэлементов в подземных водах.....	113

Глава 6

Подземные воды и экзогенные процессы.....	119
Механическая деятельность подземных вод.....	119
Химический состав подземных вод, контролирующих экзогенные процессы.....	120
Направленность процессов химического выветривания.....	124
Масштабы химического выветривания.....	129
Кинетика процессов химического выветривания.....	136

Глава 7

Подземные воды и осадочный процесс.....	144
Массы подземных вод и процессы седименто- и литогенеза.....	144
Баланс подземных вод осадочного бассейна.....	152
Геохимия подземных вод, контролирующих процессы литогенеза.....	165
Направленность процессов взаимодействия воды и породы на этапах литогенеза.....	171
Кинетика процессов диагенеза и катагенеза.....	181

Глава 8

Подземные воды и метаморфизм.....	184
Метаморфические реакции с участием воды.....	184
Режим воды при метаморфизме.....	190

Глава 9

Подземные воды и магматизм.....	193
Вода в магме.....	194
Вулканизм и гидротермальная деятельность.....	197

Глава 10

Подземные воды и тепловой баланс Земли	203
Геотемпературное поле и кондуктивный тепловой поток.....	203
Конвективное перераспределение тепла.....	206

Глава 11

Подземные воды и формирование месторождений полезных ископаемых	209
Современные гидротермальные растворы и рудогенез.....	209
Подземные воды и полезные ископаемые.....	220

Глава 12

Антропогенные изменения подземных вод и геологическая среда	224
Гидродинамические изменения.....	224
Гидрогеохимические изменения.....	230
О возможности развития карстовых процессов на территории г. Москвы.....	237

Заключение	241
-------------------------	-----

Литература	242
-------------------------	-----

CONTENTS

Introduction.....11

Chapter 1

Subsurface waters in the Earth's Crust.....14
 The existence forms of subsurface waters.....14
 The origin of the Hydrosphere and fluid mode of the Earth's Crust.....18
 Masses of waters in the Earth's Crust.....23

Chapter 2

Massflows of subsurface waters.....29
 Mechanism and velocity of the subsurface waters movement.....29
 Dynamics of the subsurface Hydrosphere of the Earth's Crust top parts.....32
 The subsurface waters masses separating from sedimentary sequences.....35
 Quantitative structure of principal massflows of subsurface waters.....38

Chapter 3

The structure of natural water solutions.....45
 Chemical equilibrium in subsurface waters.....45
 Electrochemical state in subsurface waters.....49
 Forms of occurrence of chemical elements in subsurface waters.....53
 Thermodynamic modeling of chemical elements states in subsurface waters....60

Chapter 4

Subsurface water-Rock Interaction.....64
 Physical interaction at the between the phases.....64
 The physical-chemical interaction of mineral and subsurface waters.....67
 The trend of the water-rock interaction processes.....71
 The kinetics of the water-rock interaction processes.....78

Chapter 5

Massflows of chemical elements in subsurface waters	83
The chemical composition formation ob subsurface watwrs.....	83
The massflow mechanism of matter in subsurface waters.....	94
The global massflows.....	97
The regional massflows.....	202
Comparative evaluation of massflows models in different levels of the Hydrosphere.....	109
The microelements massflows in subsurface waters.....	113

Chapter 6

Subsurface waters and exogenetic processes	119
The mechanical activity of subsurface waters.....	119
Chemical compositions of the subsurface waters controllihg the exogenetic processes.....	120
The trend of the chemical weathering processes.....	124
Scales of the chemical weathering.....	129
The kinetics of the chemical weathering processes.....	136

Chapter 7

Subsurface waters and sedimentary process	144
Masses of subsurface waters and sedimentho-lithogenesis processes.....	144
Subsurface waters balance of the sedimentary basin.....	151
Geochemistry of subsurface waters controlling the lithogenesis.....	165
The trend of water-rock interaction at stages of lithogenesis.....	171
The kinetic of processes of diagenesis and catagenesis	180

Chapter 8

Subsurface waters and metamorphism	184
The metamorphic reaction with paticipation of waters.....	184
The water mode at metamorphism.....	190

Chapter 9

Subsurface waters and magmatism	193
Water in magma.....	194
Volcanism and hydrothermal activity.....	197

Chapter 10

Subsurface waters and The Earth heat balance	203
The geotemperature field and conductive heat flow.....	203
The convective redistributin of heat.....	206

Chapter 11

Subsurface waters and mineral products formation.....	209
The recent hydrothermal solutions and ore deposition.....	209
Subsurface waters and mineral products.....	220

Chapter 12

Anthropogenous changes of subsurface waters and the geological environment.....	224
Hydrodynamical changes.....	224
Hydrogeochemical changes.....	230
About an possibility of karst processes development in Moscow territory.....	237
Conclusion.....	241
Bibliography.....	242

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений фундаментальных наук о Земле является гидрогеология, изучающая размещение и формирование подземных вод в земной коре, их ресурсы, состав, режим, гидродинамику. Не меньшее значение имеют и исследования направленные на изучение роли подземных вод в преобразовании земной коры. Причем, по мере получения новых данных глубоководного и сверхглубокого бурения, а также развития представлений глобальной тектоники плит, объяснения механизмов рифтогенеза и субдукции, понимание значения подземных вод, их фазовых и структурных переходов в развитии геологических процессов все возрастает.

Начало систематического изучения подземных вод как одной из важнейших фаз земной коры было положено работами В.И. Вернадского, который с 1929 года начал публикацию серии работ (Вернадский, 1929а, 1929б), завершившихся изданием 2-го тома «Истории минералов земной коры» – «Истории природных вод» (Вернадский, 1960), в которой была поставлена проблема всестороннего изучения природных и, в первую очередь, подземных вод (Вернадский, 1933), образующих единую, находящуюся с постоянным круговороте гидросферу Земли.

Дальнейший вклад в развитие этой проблемы внес Ф.П. Саваренский (1948), поставивший задачу по изучению экзогенной геологической деятельности подземных вод и необходимости ее количественной оценке. Он ввел новое представление о процессах подземного стока как геологического явления, определяющего миграцию химических элементов в земной коре (Бондарик, Зверев, Пашкин и др. 2002).

Для понимания значения подземных вод в развитии эндогенных геологических процессов основополагающее значение имели работы Д.С. Коржинского (1962, 1969), У. Файфа (Файф, Тернер, Ферхуген, 1962), Н.И. Хитарова (1960,).

Несколько позднее пришло понимание значения подземных вод и в развитии процессов литогенеза (Страхов. 1960–1962, Гаррелс, Маккензи, 1971, Зверев, 1983, 1993, Махнач, 1989, Холодов, 1983).

В последние десятилетия к изучению процессов эволюции вещества Земли все шире стали привлекаться методы термодинамического моделирования, в котором необходимой и обязательной фазой системы является вода, во многом определяющая направленность и кинетику процессов, причем значение имеет как фазовое состояние воды, так и ее химический состав, масса и скорость движения. Это работы

Р. Бартона (Barton et al., 1963), Р. Гаррелса (1962), Р. Гаррелса и Ч. Крайста (1968), Д.В. Гричука (2000), В.А. Жарикова (1976), В.П. Зверева (1967), И.К. Карпова (1981), Д.С. Коржинского (1962,1969), А. Ласаги (Lasaga, 1983,1984), Ф.А. Летникова (1965), А.А. Маракушева (1968), Т. Пачеса (Paces,1973, 1976), Л.Л. Перчука (1973), Б.Н. Рыженко (1981), И.Д. Рябчикова (1975), Г. Хелгесона (Helgeson, 1969, 1971, 1979), И.Л. Ходаковского (1975) и многих других.

Большой вклад в изучение собственно подземных вод земной коры внесли гидрогеологи: Е.А. Басков (1976), В.А. Всеволожский (1991), Р.Г. Джамалов (1973), И.К. Зайцев (1975), В.П. Зверев (1982, 1999), И.С. Зекцер (1977, 2001), В.А. Кириухин и Н.И. Толстихин (1987), И.Г. Киссин (1976), В.И. Кононов (1983), А.И. Коротков (1993), А.И. Коротков и А.Н. Павлов (1972), С.Р. Крайнов, В.М. Швец (1982). С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец (2004), В.И. Лялько (1974), Ф.А. Макаренко (1961), А.И. Малов (2002), Н.А. Маринов и Н.И. Толстихин (1989), В.А. Мироненко, В.Г. Румынин (1999), А.М. Овчинников (1963, 1970), А.Н. Павлов (1977), Е.В. Пиннекер (1968, 1982), К.Е. Питьева (1978), С.И. Смирнов (1974, 1979), Д.С. Соколов (1962), О.В. Чудаев (2003), С.Л. Шварцев (1978,1999), В.М. Швец (1973), В.М. Шестаков (1973), А.В. Щербаков (1968) и многие другие.

В настоящее время гидрогеологические закономерности все шире используются для объяснения экзогенных геологических процессов, большинства этапов осадочного процесса, метаморфизма, гидротермальной и вулканической деятельности. Особое место среди фундаментальных гидрогеологических проблем занимают исследования, связанные с изучением массопотоков подземных вод и их роли в эволюции земной коры.

Однако каких-либо обобщающих исследований, посвященных оценке роли подземных вод в развитии всего комплекса геологических процессов в последние годы ни в России, ни за рубежом не велось. Из более ранних подобных работ следует отметить монографию У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона «Флюиды в земной коре» (1981) и книгу «Геологическая деятельность и история воды в земной коре»(1982) из шести томной монографии «Основы гидрогеологии», вышедшей под редакцией Е.В. Пиннекера.

Настоящая монография представляет собой попытку свести все современные представления о роли подземных вод в развитии различных геологических процессов в виде единой сводки. В ее основу положено изучение эволюции масс всех форм воды в основных оболочках земной коры в истории Земли в современную эпоху; количественная оценка массопотоков подземных вод основных глобальных циклов их круговорота; изучение механизмов, направленности и кинетики преобразования вещества горных пород и перераспределения химических элементов в подземной гидросфере.

Большое внимание уделено исследованию процесса взаимодействия подземных вод зоны активного водообмена с породообразующими минералами, контролирующего выветривание и связанные с ним экзогенные геологические процессы.

Оценены массы подземных вод участвующие в осадочном процессе в целом и на примере Каспийского осадочного бассейна, а так же изучены особенности взаимодействия свободных и связанных седиментационных вод, контролирующих изменение минерального вещества в ходе литогенеза.

Рассмотрены масштабы участия и закономерности режима подземных вод в процессах метаморфизма, магматизма, вулканизма.

Оценена роль подземных вод в тепловом балансе Земли, гидротермальной деятельности, а так же рудогенезе.

Исследовано влияние современной антропогенной деятельности на изменение массопотоков и состава подземных вод и эволюцию геосистем.

Настоящая монография выполнена в соответствии с плановой темой ИГЭ РАН «Роль подземных вод в развитии геологических процессов и эволюции геосистем», № государственной регистрации 01200 403341. Отдельные ее разделы были выполнены как части проектов, 93-05-09299, 99-05-64847, 02-05-64098, 05-05-64301, разработывавшихся при финансовой поддержке РФФИ.

Большое влияние на исследования автора по тематике монографии оказало многолетнее сотрудничество в рабочей группе «Взаимодействие вода–порода» – WRI – Международной ассоциации геохимии и космохимии (IAGC), регулярно с 1964 г. раз в три года проводящей одноименные международные симпозиумы (Зверев, 2005).

В своей многолетней работе автор имел счастливую возможность общаться с широким кругом отечественных и зарубежных ученых, оказавших определенное влияние на формирование его научного мировоззрения, среди которых следует назвать М.Г. Валяшко, Р.М. Гаррелса, Ю. Караку, П.А. Крюкова, Ф.А. Макаренко, Н.А. Маринова, А.М. Овчинникова, Т. Пачеса, Е.В. Пиннекера, А.Б. Ронова, С.И.Смирнова, Д.С. Соколова, М.А. Сунцова, И. Тарди, Г. Хелгесона, У. Файфа, Д.И. Щербакова.

Автор считает своим долгом выразить большую благодарность за постоянную поддержку и внимание к работе академику В.И. Осипову.

Автор искренне признателен, своим коллегам по совместной работе Н.Н. Богдановой, О.Ю. Варваниной, И.В. Галицкой, С.В. Заволокиной, С.М. Казеннову, И.А. Костиковой, А.И. Малову, В.С. Путилиной, с которыми были выполнены исследования, во многом способствовавшие созданию настоящей монографии.

Раздел «Массопотоки микроэлементов в подземных водах» в пятой главе написан совместно с Н.Н. Богдановой и И.А. Костиковой; раздел «Баланс подземных вод осадочного бассейна» в седьмой³ главе – совместно с И.А. Костиковой, которая взяла на себя тяжелый труд по редактированию и оформлению электронного варианта рукописи, за что автор ей глубоко благодарен.

Особая признательность и благодарность за многолетнюю поддержку и помощь Валентине Александровне Зверевой, вот уже более 45 лет разделяющей с автором все перипетии нашей многотрудной жизни.

ГЛАВА I

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Формы существования подземных вод

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 лишь ряд моделей воды, объясняющих ее свойства. По мнению большинства исследователей, наиболее современной является модель, рассматривающая воду как четырехкоординато-связанную структуру с изогнутыми водородными связями, в которой каждая молекула окружена в среднем четырьмя соседними, расположенными по вершинам тетраэдра.

Подобная структура воды объясняется характером ее молекулы, которая представляет равносторонний треугольник. Его вершину занимает атом кислорода, а два атома водорода находятся в его основании. Длина связи ОН составляет $0,9572 \cdot 10^{-8}$ 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 молекула H_2O не обладает центром симметрии. Величина дипольного момента молекулы воды 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 вандерваальсовой связями. От первой она унаследовала химическое

взаимодействие между атомами водорода и кислорода и высокую энергию связи (3–5 ккал/моль), от вандерваальсовой – 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 зеркальносимметричная – относится к разным слоям.

В свое время Дж. Бернал и Р. Фаулер выдвинули идею, что для воды характерны три основные формы расположения молекул: типа льда тридимидов, 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 пользовались идеи 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, естественно 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.

В соответствии с фазовым состоянием и структурой подземных вод в зависимости от термодинамических условий в пределах земной коры выделяется пять гидрофизических зон (Макаренко и другие, 1970; Ильин и другие, 1974).

I гидрофизическая зона твердой воды ограничивается геоизотермой, 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 гидрофизическая зона «жидких структурированных вод» ограничена геоизотермами, отвечающими условиям фазовых переходов вода–лед и вода–пар. Минимальная мощность II зоны отмечается в районах островных дуг; в эвгеосинклинальных и миогеосинклинальных 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 – 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.

III гидрофизическая зона «уплотненного флюида» с сиботаксической структурой ограничена геоизотермами 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 классификации, разработанной Р.И. Злочевской (Злочевская и другие, 1977), физически связанная вода, содержащаяся преимущественно в глинистых породах, подразделяется на три группы.

Вода переходного состояния между связанной и свободной водой, удерживаемая в породе за счет энтропийного фактора – осмотическими силами и поверхностным натяжением. Количественно она равна разности влажности, соответствующей пределу текучести (W_r) и нижнему пределу пластичности (W_p).

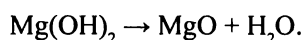
Воды, адсорбированные твердой поверхностью за счет сил межмолекулярного взаимодействия дальнего порядка, в результате чего происходит полимолекулярная сорбция воды. Ее количество варьирует от величины максимальной гигроскопической влажности глины ($W_{мг}$) до максимальной молекулярной влагоемкости ($W_{ммв}$).

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

Этим группам соответствует 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, 1969; 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 ($W_{нб}$) и влажности при текучести ($W_{нб} - W_r$) (Брилинг, 1984).

Молекулы воды и ионы гидроксидов играют большую роль в строении многих минералов, входя с той или иной прочностью в их структуру. Наиболее прочную связь с кристаллической решеткой имеет конституционная вода. Она входит в состав минералов в форме гидроксильных 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°C, биотита – 1090°C. Нагревание гидроксидов, например брусита, сопровождается выделением воды и образованием простых окислов



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 кристаллическая вода, которая подразделяется на кристаллогидратную и цеолитную. При повышении температуры кристаллогидратная вода обычно выделяется, часто ступенчато. Наиболее простой пример выделения кристаллогидратной воды – 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 водой обезвоженных силикатов количество молекул воды восстанавливается.

Происхождение гидросферы и флюидный режим земной коры

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 других). Давно стало очевидным, что формирование современной массы воды на Земле невозможно объяснить без привлечения новейших космогенных 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 выделяется космогоническая концепция 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 протовещества большую роль играли магнетизм (Ларин, 1980) и радиогенный разогрев (Виноградов, 1967). Возникновение ядра и мантии предшествовало формированию внешних оболочек Земли. Полная масса воды, сконцентрированной на поверхности планеты, рассеянной в породах литосферы, а также находящейся в мантии оценивается в $3 \cdot 10^{25}$ г.

Обычно рассматриваются четыре гипотезы формирования гидросферы.

Очень ранняя аккумуляция воды за счет интенсивной дегазации на начальном этапе геологической истории – этого взгляда придерживались А.П. Виноградов (1967), А.Б. Ронов (1980), Р. Гаррелс Ф. Маккензи (1971) и другие.

Равномерное и постепенное наращивание количества воды в гидросфере, когда дегазация идет с практически постоянной скоростью – эта точка зрения была выдвинута В.В. Руби (Rubey, 1981).

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).

Поступление воды из мантии происходит по более сложным зависимостям, связанным с серпентинизацией мантийных пород и другими процессами (Монин, Сорхтин, 1984; Сорхтин, 1974; Шопф, 1982; Тимофеев, Холодов, Зверев 1988).

Неопределенность решения задачи в значительной степени обусловлена тем, что изотопные данные, на которых решается проблема дегазации, истолковываются, к сожалению, не всегда однозначно. Так, например, 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 другие, 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 другие, 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.

Одновременно 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. Он считает, что 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 усиливалось значение окисленных флюидов с преобладающим выделением воды.

Таким образом, совместный анализ изотопных и петролого-геохимических 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 воды в гидросфере и литосфере показана на рис. 1-1. 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). Если Венера в своей эволюции находится на раннем, по сравнению с Землей, этапе дегазации, то Марс, в силу своей меньшей массы, наоборот уже потерял большую часть первичной воды и значительно опережает Землю в темпах эволюции планет земной группы. Однако, судя по данным последних космических исследований, выделение воды из недр Марса в малых количествах может продолжаться и до настоящего времени, приводя к образованию льда в приповерхностных зонах, где он термодинамически должен быть достаточно устойчив.

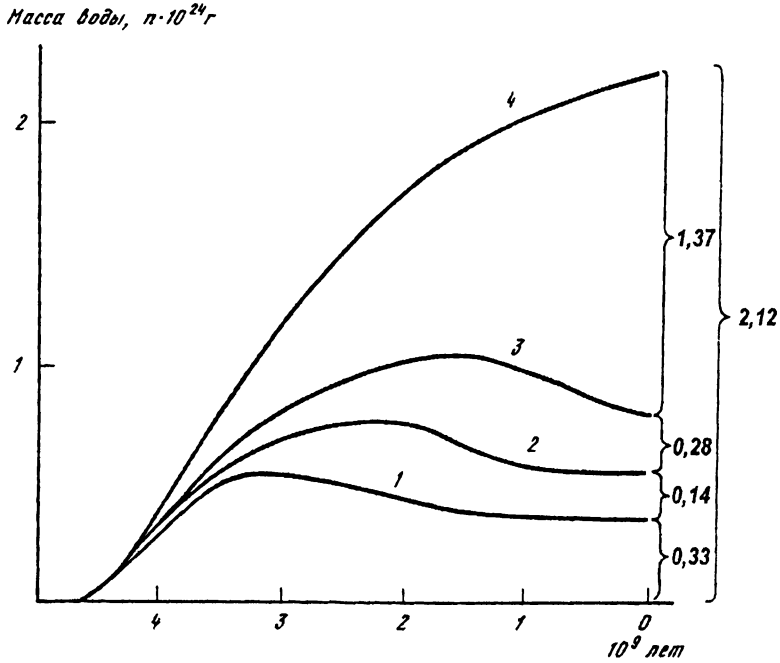


Рис. 1-1. Тенденции эволюции масс воды в оболочках земной коры и в поверхностной гидросфере
Оболочки: 1 – «базальтовая», 2 – «гранитная»; 3 – осадочная, 4 – поверхностная

Механизм образования воды также не совсем ясен, хотя обсуждался во многих работах. В последнее время в геохимической литературе существуют три гипотезы: вода представляет собой результат деятельности восходящих потоков летучих независимых от магм и имеющих мантийное происхождение (Летников и другие, 1977; Летников и другие, 1985); вода, наряду с другими летучими, выделяется из магм, внедряющихся в земную кору и дегазирующихся по мере падения давления (Рябчиков, 1985); 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 последнее 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 окислы, нитриды, сульфиды и другие соединения щелочных металлов с газовыми компонентами. По их гипотезе в зонах восходящей гравиконвекции на больших глубинах должно происходить некоторое разуплотнение мантии, способствующее разложению газовых соединений легких металлов. В первом приближении ювенильный флюид можно рассматривать как смесь «водородного» и «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, Л.Л. Перчука (1974), Н.С. Никольского (1981, 1985) и других исследователей, миграция мантийного флюида, представленного в основном восстановленными газами, к поверхности Земли 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 другие, 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 и другие (1977), в частности, выделяют реакции окисления метана при взаимодействии с окислами 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.

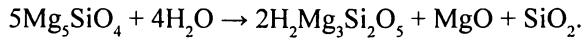
В.А. Дриц и другие (1985) обосновали возможность образования воды при взаимодействии восстановленных газов в присутствии никель железистого катализатора по реакции $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$. Преобразование водорода и метана в H_2O вытекает и из термодинамической оценки преобладающих компонентов в системах Н-О и Н-О-С 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 истолковать 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 (Зверев, 1993а). 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 (Rubey, 1955) 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 это 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 оливин-содержащие породы замещаются серпентином по схеме:



В настоящее время процесс связывания воды основными породами широко развит в рифтовых зонах. Широкое развитие базальтового субстрата на поверхности древнейших континентов 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, амфиболитов, а при достижении оптимальных температур и давлений H_2O и плавления гранитоидов. Ф.А. Летников (Летников и другие, 1977) отмечает, что вхождение воды в состав амфиболов и слюд приводит к сдвигу реакции окисления водорода $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ вправо, т.е. процессы гидратации породы в глубинных условиях характеризуются увеличением интенсивности окисления водорода и возрастанию количеств новообразований воды. Помимо химического связывания в кристаллической структуре водосодержащих минералов значительные массы воды содержатся в магматических расплавах, сохраняясь после кристаллизации породы в свободном состоянии в виде газовой-жидких включений (Кадик и другие, 1971; 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° , 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.

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 в последствии и привело к установлению относительного равновесия между привнесом и выносом воды в глубоких частях стратосферы.

В основу оценки изменения масс природных вод в отдельных оболочках Земли (см. рис. 1-1) положены результаты 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 раннем геологическом этапе развития Земли (4,5–4,0 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 уменьшилось (см. рис. 1). Образование «гранитной» оболочки началось на рубеже 4,0–3,0 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 увеличилась. Затем, когда рост континентальной коры существенно замедлился, в соответствии с эпохами метаморфизма, по-видимому, началось пульсационное выделение воды, которое достигло современного уровня примерно к началу кайнозоя. Древнейшие осадочные породы начали образовываться примерно 3,5–4,0 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.

Таким образом, процесс образование химически связанных вод в земной коре начался 4,5–4,0 млрд лет тому назад с момента реализации процесса гидратации базальтов. Физически связанные воды стали образовываться одновременно с формированием осадочных пород и появлением при температуре поверхности Земли ниже 100°C свободных вод как на поверхности, так и в верхних частях земной коры.

Массы воды в земной коре

Попытка оценить количество воды в земной коре делалась неоднократно. Следует назвать В. Руби (Rubey, 1955), А.Н. Виноградова (1967), А.Б. Ронова (1980), Хесса (Hess, 1962), Гавриленко и Дерпгольца (1971), В.А. Ильина, В.И. Кононо-

ва и Б.Г. Поляка (1974), А.Н. Павлова (1977), П.П. Тимофеева, В.Н. Холодова, В.П. Зверева (1985, 1986, 1988) В.И. Коваленко с соавторами (1998), В.П. Зверева (1999, 2004) и других.

В основу расчетов количества химически связанной воды, содержащейся в земной коре и ее осадочной оболочке, положены уточненные данные А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского и А.А. Мигдисова (1990), 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 (табл 1-1).

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 песчанистых, глинистых и карбонатных осадочных пород по данным лабораторных исследований ядерного материала (Вассоевич, 1960; Прошляков, 1960; Энгельгард, 1964; Мухин, 1965; Мюллер, 1971 и другие) построены интегральные кривые изменения пористости с глубиной, приведенные на рис. 1–2. На их основании, исходя из средней мощности осадков на платформах и в геосинклиналях, 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 пород платформенных и геосинклинальных структур осадочной оболочки континентальной коры (см. табл. 1-1).

В итоге масса химически связанной воды оценена в $0,578 \cdot 10^{23}$ г; свободных и физически связанных вод – в $0,910 \cdot 10^{23}$ г; общее их количество достигает $1,489 \cdot 10^{23}$ г.

Подобным же методом оценено и количество воды в осадочном слое океанического блока земной коры. Изменение пористости осадков в I и II слоях с глубиной взято по данным Р. Хорна (1972). Общее количество свободной, физически и химически связанной воды в I и II осадочных слоях океанической коры оценено в $1,065 \cdot 10^{23}$ 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, 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 $0,728 \cdot 10^{23}$ г.

Всего в осадочной оболочке земной коры в настоящее время, по нашим данным, содержится $2,854 \cdot 10^{23}$ г воды, т.е. в 4 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. 1-2). Масса химически связанной воды

Таблица 1-1

Количество воды в осадочной оболочке континентальной коры

Структура	Порода	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	Масса ^{*)} 10 ²⁴ г	Содержание ^{*)} вес. %	Масса 10 ²⁴ г			
Платформы	Пески и песчаники	50,0	0,118	4,0	47,2	26,2	131,0	178,2
	Глины и глинистые сланцы	101,3	0,261	4,65	121,36	23,9	242,1	363,46
	Карбонаты	67,7	0,177	2,96	52,39	16,5	117,7	164,09
	Кремнистые породы	0,5	0,001	4,38	0,44			0,44
	Эвапориты	6,8	0,016	1,14	1,82	0,5	0,34	216
	Эффузивы	8,7	0,025	2,12	5,3	-26,2	22,8	28,1
Всего		235	0,598	3,82	228,51	21,6	507,94	736,450
Геосинклинали	Пески и песчаники	132,1	0,296	2,87	84,9	9,9	130,7	215,6
	Глины и глинистые сланцы	242,7	0,594	3,54	210,3	6,3	152,9	363,2
	Карбонаты	50,8	0,126	1,77	22,3	5,8	29,4	51,7
	Кремнистые породы	13,0	0,030	1,77	5,34			5,34
	Эвапориты	1,0	0,002	4,38	0,9	0,5	0,05	0,95
	Эффузивы	90,4	0,248	1,05	26,0	9,9	89,5	115,5
Всего		530	1,296	2,70	349,74	7,6	402,55	752,29
Вся осадочная оболочка континентальной коры		765	1,894	3,05	578,25	11,9	910,49	1488,74

^{*)} По А. В. Ронову, А. А. Ярошевскому и А. А. Мигдисову (1990)

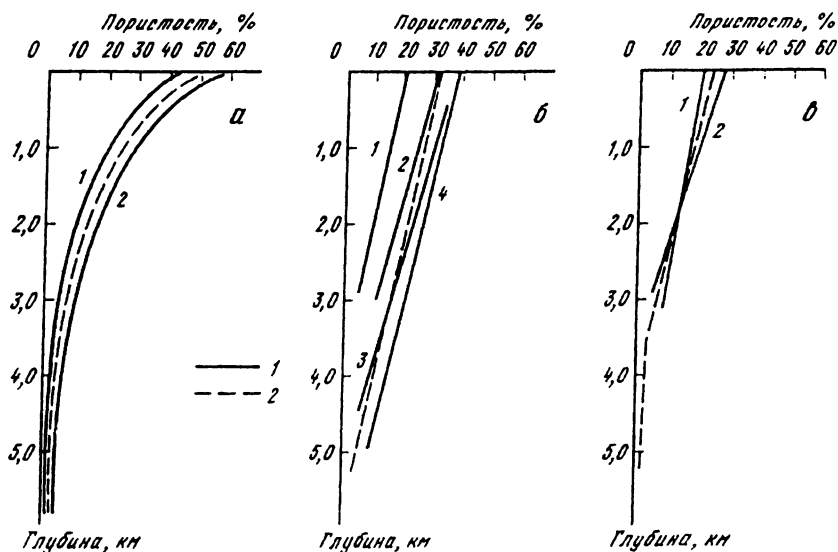


Рис. 1-2. Изменение пористости осадочных пород с глубиной

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)

гранитной и базальтовой оболочки составляет $3,204 \cdot 10^{23}$ г, т.е. близка 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 как среднее между теоретическими оценками У. Файфа (1981) и экспериментальными определениями Ф.А. Летникова и других (1977). В итоге средняя пористость гранитной оболочки оценена приблизительно в 1,5%, базальтовой на континентах в 0,72% и на океанах – в 0,3%. Исходя из этих данных, определено суммарное содержание физически связанной воды в гранитной и базальтовой оболочках земной коры, которое равно $1,06 \cdot 10^{23}$ г.

Общее количество всех типов природных вод, содержащихся в земной коре, составляет $6,763 \cdot 10^{23}$ г, т.е. около 50% от массы поверхностной гидросферы.

Исходя из идеи серпентизации базальтового слоя океанической коры, У. Файф, Н. Прайс, А. Томпсон (1981) допустили, что содержание химически связанной воды в его породах должно составлять ~3%. В этом случае ее количество значительно возрастает и достигает $1470 \cdot 10^{20}$ г, что в свою очередь увеличивает общее количество воды в земной коре до $7897 \cdot 10^{20}$ г (табл 1-2)

Таблица 1-2

Количество воды в земной коре

Тип коры	Оболочка (слой)	Горные породы		Химически связанные воды		Свободные физические и связанные воды		Общая масса воды, 10 ²⁴ г
		Объем*, 10 ⁶ км ³	Масса*, 10 ²⁴ г	Содержание*, вес. %	Масса, 10 ²⁴ г	Средняя пористость, %	Масса, 10 ²⁴ г	
Континентальный	Осадочная	765	1,9	3,04	0,0578	11,9	0,0910	0,1488
	Гранитно-метаморфическая	2510	6,8	1,17	0,0796	1,5	0,0377	0,1173
	Гранулит-базитовая	3225	9,35	1,20	0,1122	0,72	0,0232	0,1354
	В целом	6500	18,05		0,2496		0,1519	0,4015
Субконтинентальный	Осадочная	250	0,62	3,04	0,0188	21,6	0,0540	0,0728
	Гранитно-метаморфическая	490	1,32	1,17	0,0154	1,5	0,0074	0,0228
	Гранулит-базитовая	810	2,33	1,20	0,0279	0,72	0,0058	0,0337
	В целом	1550	4,27		0,0621		0,0672	0,1293
Океанический	Осадочная (I слой)	115	0,18	5,94	0,0107	46,2	0,0531	0,0638
	Вулканическая (II слой)	361	1,05	0,69	0,0072	9,83	0,0355	0,0427
	Базальтовая (III слой)	1694	4,91	0,69	0,0339	0,30	0,0051	0,0390
				3,00**	0,1473			0,1524
	В целом	2170	6,14		0,0518		0,0937	0,1455
				0,1652	0,2489			
Земная кора	Осадочная	1130	2,7		0,0873		0,1981	0,2854
	“Гранитная”	3000	8,12		0,0950		0,0451	0,1401
	“Базальтовая”	6090	17,64		0,1812		0,0696	0,2508
					0,2946	0,3672		
	В целом	10220	28,46		0,3635		0,3128	0,6763
				0,4769	0,7897			

* По А.Б.Ронову, А.А.Ярошевскому и А.А.Мигдисову (1990)

** По У.Файфу, Н.Прайсу, А.Томпсону (1981)

Таким образом, суммарное количество всех типов воды, содержащейся в земной коре находится в пределах $0,67-0,79 \cdot 10^{24}$, т.е. несколько больше половины массы поверхностной гидросферы. Приведенная оценка несколько ниже опубликованной ранее (Зверев, 1999) и отличается от нее примерно на 10–12%, что находится в пределах точности выбора таких параметров как пористость и содержание химически связанной воды в породах гранитно-метаморфической и гранулит-базитовой оболочек земной коры.

ГЛАВА 2

МАССОПОТОКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Важнейшей особенностью подземных вод является то, что они представляют собой подвижную фазу земной коры, находясь в постоянном, реализуемом с различной интенсивностью круговороте.

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 $P/h > 0$, т.е. в направлении фильтрации градиент давления должен быть больше 0. Режим движения воды в горных породах зависит от характера и размеров пор, пустот и трещин, меняющихся в широких пределах в зависимости от состава породы.

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

От этого уравнения можно подойти к определению скорости фильтрации V , равной расходу воды, протекающему через единицу площади поперечного сечения: $V = Q/F$, а от нее и к действительной скорости фильтрации подземных вод: $V_0 = V/n_0$; 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 связанными с ними действием эрозионных 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 гелевый 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 другие, 1980) в тонкопористых стеклянных мемб-

ранах, 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 (Брилинг, 1984).

Вода, переходящая из связанного в свободное состояние, 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 перетекания 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 глубокозалегающих слоев, быстрым их погружением и высокими скоростями осадконакопления, толща пород не успевает «нормально» уплотняться. 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. В.И. Дюнин (2000) считает, что АВПД, которое наблюдается в настоящее время, сформировались не более 20 тыс. лет назад и в любом случае их возникновение не выходит за пределы четвертичного периода.

Очень большое значение для изменения проницаемости жидкости с температурой имеет разрушение слоев связанной воды. При температуре около 100°C происходит разрушение осмотических и капиллярных вод, а в интервале 100–140°C – полислоиных и монослоиных. 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 воды. 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.п.

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 верхней части зоны замедленного водообмена, скорости движения которых составляют 10^{-4} – 10^{-5} см/с. Менее ясен этот вопрос для подземных вод нижней части 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. 2-1), 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.

Динамика подземной гидросферы верхних частей земной коры

Как было показано выше, гравитационные подземные воды, в зависимости от скорости их движения, делятся на зоны активного, замедленного и крайне замедленного водообмена. В своем большинстве, достаточно условные границы этих зон связаны с основными базисами дренирования – местными, региональными и глобальными, к которым относят уровень вреза рек, поверхность океана и изобату 2000 м, по которой выделяется граница распространения субконтинентальной коры.

Таблица 2-1

Некоторые данные о действительных скоростях движения подземных вод

Зона водообмена	Район	Действительная скорость движения, см/с	Автор
Активного	Долина р. Оки, аллювий	$1,3 \cdot 10^{-3}$	В.П. Зверев
	Долина р. Камы	$1,8 \cdot 10^{-3}$	То же
	Камчатка, район Паужетки	$1,1 \cdot 10^{-3}$	В.М. Сугробов
Сравнительно активного	Соликамская депрессия, Восточное Предкавказье, неоген	$9,3 \cdot 10^{-6}$	В.П. Зверев
	Восточное Предкавказье, Юрский комплекс	$4,1 \cdot 10^{-5}$	С.И.Сергиенко
Замедленного	Восток Русской платформы	$1,9 \cdot 10^{-6}$	То же
	Волго-Камский артезианский бассейн	$6,3 \cdot 10^{-7}$	
Замедленного и крайне замедленного	Западно-Сибирский артезианский бассейн	$9,8 \cdot 10^{-8}$	В.И.Вещезеров
	Ангаро-Ленский артезианский бассейн	$1,9 \cdot 10^{-7}$	То же
	Прикаспийская впадина	$3,1 \cdot (10^{-7} - 10^{-8})$	С.С. Бондаренко
	Газлинское месторождение	$2,8 \cdot 10^{-7} - 3,1 \cdot 10^{-7}$	Е.В.Пиннекер
Крайне замедленного	Прикаспийская впадина	$3,2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-8}$	Е.В.Стадник
	Газлинское месторождение	$3,2 \cdot 10^{-12}$	А.Е. Гуревич

Интенсивность водообмена гравитационных подземных вод рассмотрена в настоящей работе для блока земной коры в пределах распространения континентальной и субконтинентальной коры. Зоны активного и верхней части замедленного 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 условно принята равной 100 м, а в горно-складчатых областях – 200 м.

Мощность верхней части зоны замедленного водообмена взята по данным о средних высотах континентов для регионов с горным и равнинным рельефом за вычетом средней мощности зоны активного водообмена. Нижняя часть зоны 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.

Цифры, характеризующие массу гравитационных вод, содержащихся в соответствующих зонах (Зверев, 1992), приведены в табл. 2-2. Оценка выноса подземных вод из каждой зоны выполнена следующим образом.

Из зоны активного водообмена – по величине подземного стока с площади конти-

Таблица 2-2
 Масса и интенсивность водообмена гравитационных вод подземных вод земной коры

Зона водообмена	Район	Средняя скорость движения подземных вод, см/с	Средняя мощность, м	Площадь пространства, 10^6 км^2	Объем вмещающих пород, 10^6 км^3	Масса воды в зоне, 10^{21} г	Подземный сток, 10^{15} т/год	Время полного возобновления подземных вод, лет
Активного	Горно-складчатый	$n \cdot 10^{-2}$	200	59	5,13	0,677	6139	$1,1 \cdot 10^2$
	Платформенный	$n \cdot 10^{-3}$	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	$n \cdot 10^{-4}$	1550	59	39,75	4,220	614	$6,9 \cdot 10^3$
	Платформенный	$n \cdot 10^{-5}$	200	90	9,21	1,323	44	$3,03 \cdot 10^3$
	Всего	—	—	149	48,96	5,543	658	—
Замедленного	Горно-складчатый	$n \cdot 10^{-6}$	2000	84,3	65,68	10,011	6,1	$1,63 \cdot 10^6$
	Платформенный	$n \cdot 10^{-7}$	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	$n \cdot (10^{-8} - 10^{-12})$	4000	213	367,70	23,919	0,07	$3,0 \cdot 10^8$

нентов, 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 замедленного водообмена – 0,001 в горных и 0,0001 равнинных районах 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. 2-2

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.

Массы подземных вод, выделяющиеся из осадочных отложений

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 другие) содержащиеся в них связанные воды выделяются в свободное состояние и отжимаются в бассейны осадко-накопления 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. 2-3). По данным А.Б. Ронова (1980), среднее содержание химически связанных вод в породах мезокайнозоя 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 $459 \cdot 10^{20}$ г химически связанной воды. Подобным же образом рассчитано и количество химически связанной воды, выделившейся из осадочных пород в пределах субконтинентальной коры (см. табл. 2-3).

Объем, масса и содержание химически связанной воды в отдельных оболочках земной коры, как сказано выше, в настоящей работе скорректировано с данными А.Б. Ронова,

Таблица 2-3
 Масса воды, выделившейся из осадочных отложений и продуктов их метаморфизма

Тип горных пород	Горные породы		Время, сушествования 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	Сейчас находится, 10 ²⁰ г	Было выделено, 10 ²⁰ г		
Осадочные породы										
континентов										
платформы	235	0,5985	570	314,7	228,51	86,2	870,2*	507,9	362,3	448,5
геосинклинали	530	1,296	570	722,8	349,74	373,0	1723,4	402,5	1320,9	981,8
							2785,5		2383,0	1693,9
В с е г о	765	1,8843	570	1037,5	578,25	459,2	2593,6	910,4	1683,2	2755,9
							4189,0		3278,6	2142,4
Осадочные породы субконтинентов	250	0,62	-	341,25	188,0	153,25	1250	540	710	863,25
							1764,5		1224,5	1377,75
Осадочные породы океанов	115	0,18	130	107,0	107,0	-	920	531	389	389
Метаморфизованные осадочные породы гранитной оболочки континентов										
до начала метаморфизма (осадочные породы)	1542,4	4,25	-	2328,1	1276,9	1051,2	6497,7	579,1	5918,6	6969,8
во время метаморфизма				1276,9	603,5	673,4	10064,6	1047,9	9016,7	10067,9
В с е г о	3200		3200	3328,1	603,5	1724,6	579,1	231,9	347,2	1020,6
							6497,7		816,0	1489,4
							10064,6		6265,8	7990,4
В с е г о для осадочных пород				3813,8	1476,8	2337,0	11261,3	2213,3	9048,0	11385,0
							16938,1		14724,8	17061,8

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

А.А. Ярошевского и А.А. Мигдисова (1990). 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 $1725 \cdot 10^{20}$ 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. 1-2) 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 $1683 \cdot 10^{20}$ 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 $3278 \cdot 10^{20}$ г (см. табл. 2-3). Всего же из сохранившихся к настоящему времени осадочных пород было выделено как минимум $2142 \cdot 10^{20}$ г (до $3737 \cdot 10^{20}$ г) связанной воды.

Таким же образом подсчитано количество свободных и физически связанных вод, выделившихся из осадочных пород современной субконтинентальной коры, которое равно $710 \cdot 10^{20}$ г, а с учетом уплотнения глин – $1224 \cdot 10^{20}$ г.

Масса воды, выделившаяся 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 $389 \cdot 10^{20}$ г.

Оценка количества выделившейся свободной и физически связанной воды из метаморфизованных 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 выделиться из пород гранитной оболочки за время ее существования. Оно равно $0,626 \cdot 10^{24}$ 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 39,0%, как и в современных геосинклиналиях. В этом случае масса перешедшей в свободное состояние воды равна $0,983 \cdot 10^{24}$ 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 $579 \cdot 10^{20}$ г. С учетом увеличения начального объема за счет уплотнения глинистых отложений содержание воды в неметаморфизованных породах увеличится до $1048 \cdot 10^{20}$ г. В настоящее время в метаморфизованных породах содержится $232 \cdot 10^{20}$ г свободной и физически связанной воды. Следовательно, на этапе метаморфизма могло выделиться от 347 до $816 \cdot 10^{20}$ г воды.

При оценке химически связанной воды, выделившейся только при метаморфизме, за начальное ее количество принято содержание воды в конце собственно осадочного цикла (для геосинклиналий – 2,76 вес. %), за конечное – современное содержание в метаморфизованных породах. Таким образом, из метаморфических пород гранитной оболочки в свободное состояние могло перейти $673 \cdot 10^{20}$ г химически связанной воды.

Всего в ходе образования современных метаморфических пород гранитного слоя, имеющих осадочное происхождение, могло быть выделено $0,799 \cdot 10^{24}$ г воды, или с учетом уплотнения глинистых пород – $1,156 \cdot 10^{24}$ 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 другие, 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 $1,14 \cdot 10^{24}$ г, или с учетом уплотнения глинистых пород – $1,71 \cdot 10^{24}$ г.

Количественная структура основных массопотоков подземных вод

Представление о глобальных круговоротах гидросферы, включающих атмосферный, поверхностный, подземный, океанический и биологический циклы, является одним из фундаментальных в науках о Земле, объясняющее многие природные процессы и позволяющее регулировать использование водных ресурсов планеты. В то

же время, если большинство из этих циклов оценены в настоящее время с достаточной достоверностью (Мировой..., 1974), то о подземном, за исключением стока из верхней гидродинамической зоны, до последнего времени, начиная с В.И. Вернадского (1960) и Ф.И. Макаренко (1966), судили большей частью феноменологически (Пиннекер, 1980), подчеркивая тесную взаимосвязь отдельных циклов круговорота подземных вод в недрах Земли. Большой фактический материал, накопленный к настоящему времени, о содержании подземных вод в отдельных оболочках земной коры (Файф и другие, 1981; Зверев, 1982; 1994, 2004; Ронов и другие, 1990) и участии ее в геологических процессах позволяет подойти к количественной модели структуры массопотоков подземных вод в пределах практически всей толщи земной коры.

Массопотоки природных вод, возникающие в результате совместного влияния солнечной радиации, внутри земного тепла и гравитационного поля Земли, реализуются в ходе развития атмосферы, гидросферы и литосферы постоянно. Круговорот природных вод включает в себя большое число циклов, начиная от кратковременных между атмосферой и гидросферой и до длительных круговоротов подземных вод, захватывающих глубокие горизонты земной коры, в пределах которой вода находится как в свободном, так и связанном состояниях.

Наиболее изучен так называемый климатический цикл круговорота природных вод, включающий в себя испарение с поверхности океана и континента, подъем пара в атмосферу, конденсацию пара, выпадение осадков и поверхностный сток (Мировой..., 1974). Основные его количественные показатели – массопотоки соответствующих типов природных вод – приведены в табл. 2-4.

В зависимости от форм существования воды в земной коре, которые, как сказано выше определяются типом ее связи с твердой фазой – горными породами, выделяются три основных типа массопотоков подземных вод: гидрогеологический, осуществляемый свободными водами, литогенетический, определяемый физически связанными водами, и геологический, осуществляемый химически связанными водами (табл. 2-5).

Свободные воды земной коры, объединяют гравитационную и воду включений в минералах. Собственно гидрогеологический цикл массопотоков подземных вод, тесно переплетающийся с климатическим, представляет собой перенос свободных вод от областей питания к местам их дренирования на земной поверхности. По своей интенсивности он подразделяется на массопотоки зоны активного водообмена,

Таблица 2-4

Массопотоки современного климатического круговорота природных вод на континенте

Основные массопотоки природных вод	Составляющие массопотоков	Масса воды, участвующей в круговороте, г/год
Атмосферный		$119 \cdot 10^{18}$
Поверхностный	Атмосферная	$44,7 \cdot 10^{18}$
	Подземная	$7,9 \cdot 10^{18}$
	Собственно поверхностная	$36,8 \cdot 10^{18}$
Подземный, непосредственно в моря и океаны		$2,2 \cdot 10^{18}$

Таблица 2-5

Массопотоки подземных вод в земной коре

Массопотоки	Преобладающее состояние подземных вод	Толщи горных пород земной коры, вовлекаемые в круговорот	Масса горных пород, 10^{24} г	Масса воды в толще горных пород, 10^{24} г	Интенсивность водообмена, г/год	Среднее время реализации процесса, 10^6 лет	Масса воды, участвующая в водообмене за время реализации процесса, г	Отношение массы воды, участвующей в водообмене за время реализации процесса, к находящейся в гидросфере и земной коре
Гидрогеологический	Свободная гравитационная	Зона активного водообмена на континентального блока земной коры Зона замедленного водообмена континентального и субконтинентального блоков земной коры (песчаные, карбонатные породы)	0,024	0,0014	$10,5 \cdot 10^{18}$	570	$5,98 \cdot 10^{27}$	$2,82 \cdot 10^3$
Литогенетический	Физически и химически связанная	Осадочные породы континентального и субконтинентального блоков (глины и глинистые сланцы)	1,422	0,0214	$0,66 \cdot 10^{18}$	1600	$1,06 \cdot 10^{27}$	$0,50 \cdot 10^3$
Геологический	Химически и физически связанная	Осадочные породы I сейсмического слоя океанического блока земной коры Гранитно-метаморфическая оболочка континентального блока земной коры II (вулканогенный) и III (базальтовый) слой океанического блока земной коры Система океанических рифтов	0,18	0,0638	$0,49 \cdot 10^{15}$	2000	$0,98 \cdot 10^{24}$	0,46
Вулканогенно-гидротермальный	Свободная паро-водяная смесь		8,12	0,141	$0,041 \cdot 10^{15}$	4000	$0,16 \cdot 10^{24}$	0,075
			5,96	0,082	$0,63 \cdot 10^{15}$	2000	$1,26 \cdot 10^{24}$	0,59
					$0,18 \cdot 10^{18} *$	2000	$0,36 \cdot 10^{27}$	$0,17 \cdot 10^3$
					$1,12 \cdot 10^{15}$	2000	$2,8 \cdot 10^{24}$	1,1
					$4,0 \cdot 10^{15}$	2000	$8 \cdot 10^{24}$	3,77

* по В.Б. Курносову (1986)

сосредоточенные в самых верхних частях земной коры и дренируемые местной эрозийной сетью, и глубинного или замедленного водообмена, связанные с глубоко врезанными долинами рек, котловинами больших озер или морскими бассейнами. Первый, как показано выше, составляет $10,5 \cdot 10^{18}$ г/год, а второй на порядок ниже, равняется $0,66 \cdot 10^{18}$ г/год.

Литогенетический цикл круговорота подземных вод заключается в физическом связывании воды в процессе седиментации, последующем переносе вместе с породами в более глубокие части осадочных бассейнов, где они переходят частично в свободное и, частично при определенных РТ-условиях в химически связанное состояние.

Выделены две основные ветви литогенетических массопотоков: континентальная и океаническая. В ходе континентального литогенетического цикла круговорота переход физически связанных вод в свободное состояние происходит при погружении и уплотнении пород в осадочных бассейнах. Интенсивность выделения подобных вод в пределах континентальной коры составляет $6,2 \cdot 10^{15}$ г/год (Зверев, 2004). Часть этого потока направлена вверх. Она поступает в водоносные горизонты и дренируется вместе с ними на земной поверхности. Другая же направлена вниз (Яковлев, 1992), где при соответствующих РТ-условиях участвует в гидратации пород в процессах метагенеза и самых начальных стадиях метаморфизма. В пределах океанического блока земной коры физически связанные воды I осадочного слоя в ходе дрейфа литосферных плит и последующей их субдукции затягиваются вместе с осадком под континентальную плиту, где, в конечном итоге, переходят в свободное состояние, принимая участие в формировании гидротерм островных дуг и активных окраин континентов. Интенсивность их выделения, исходя из их содержания в первом осадочном слое и максимального времени существования осадков в 200 млн лет, оценена в $0,49 \cdot 10^{15}$ г/год.

Геологический цикл круговорота массопотоков подземных вод характеризуется последовательными процессами гидратации пород, переносом химически связанной воды вместе с горными породами и последующей их дегидратацией по мере погружения в ходе регионального метаморфизма. Химически связанные воды, как сказано выше, представляют собой молекулы H_2O и ионы гидроксила, с той или иной прочностью входящие в структуру многих минералов.

Геологические массопотоки подземных вод подразделяются на континентальные и океанические (см. табл.2-5). В пределах континентов рассмотрена гранитно-метаморфическая оболочка, масса слагающих которую горных пород оценена в $8,12 \cdot 10^{24}$ г/год (Ронов и другие, 1990). Как уже сказано выше, направленный вниз поток выделившихся физически связанных вод является основным источником гидратации воды на ранних этапах метаморфизма. По мере погружения пород в более глубокие горизонты, характеризующиеся повышающимися температурой и давлением и соответственно более высокими стадиями метаморфизма, происходит выделение химически связанных вод в свободное состояние, приблизительная масса которых составляет $0,041 \cdot 10^{15}$ г/год (Зверев, 2004). С ними, по-видимому, связано, в частности, формирование зон обводненных разуплотненных пород, встреченных на глубине 6–8 км в пределах щитов при сверхглубоком бурении (Кольская сверхглубокая..., 1984).

Более динамичен геологический круговорот химически связанных вод в горных породах II–III слоев океанической коры, который характеризуется последователь-

ными процессами гидратации основных пород, осуществляемых в зонах спрединга, дальнейшего переноса их в ходе дрейфа литосферных плит, как звена конвекционных ячеек, и последующей гидратацией в процессах регионального метаморфизма в зонах погружения под континентальную кору. Масса выделяющихся при этом свободных вод оценена, исходя из содержания химически связанных вод во II–III слоях океанической коры за максимальное время ее существования (200 млн лет), в $0,63 \cdot 10^{15}$ г/год. Образующиеся в результате этого высокотемпературные флюиды являются, как и освобождающиеся физически связанные воды, источником питания гидротерм островных дуг и активных окраин континентов.

Как показали исследования У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона (1980), значение массопотоков геологического цикла круговорота подземных вод очень велико, так как они контролируют реализацию многих тектонических процессов, а также вулканизм и гидротермальную деятельность

Три основных глобальных цикла массопотоков природных вод осложняются двумя, имеющими зональное распространение вулканогенно-гидротермальными, приуроченными к срединно-океаническим хребтам и системам островных дуг и активных окраин континентов.

В свое время Е.К. Мархинин (1967) определил, что вынос воды в ходе вулканических извержений составляет в среднем $1,15 \cdot 10^{15}$ г/год и, по его мнению, в соответствии с существовавшими в шестидесятых годах прошлого века взглядами на эволюцию земной коры, был обусловлен поступлением «ювенильных» вод. Сейчас более обосновано считать, что происхождение воды, участвующей в вулканизме и в первую очередь в пределах островодужных систем, определяется дегазацией земной коры океанического типа в процессе ее погружения под континентальную кору. Ее масса оказалась равной $1,12 \cdot 10^{15}$ г/год, что говорит о хорошей сходимости величин, полученных разными методами.

Движущими силами гидротермальных массопотоков являются восходящие тепломассопотоки, связанные с подъемом в первом случае вещества верхней мантии, а во втором – магматических тел и эндогенного теплоносителя в зонах подвижки океанических плит под континентальную кору. Скорее всего, в виде эндогенного теплоносителя выступает, как и предполагал В.В. Аверьев (1964) «горячий водный флюид», образующийся при дегидратации пород II и III океанических слоев. Особенности фазовых переходов воды при высоких температурах и наличие значительной трещиноватости приводит к формированию гидротермальных конвективных ячеек, нисходящим звеном которых являются холодные океанические или инфильтрационные атмосферные воды, а восходящим – сформировавшиеся в результате совместного действия описанных выше процессов – высокотемпературные гидротермы.

Интенсивность гидротермальной разгрузки в пределах рифтовых долин срединно-океанических хребтов, протяженностью 60000 км, оценивается в $0,18 \cdot 10^{18}$ г/год (Курнос, 1986). Примерно этой же величиной характеризуется и нисходящий поток конвективной гидротермальной ячейки, формирующейся на периферии срединно-океанических хребтов. В сравнении с рассмотренными выше региональными массопотоками это очень значительная величина, лишь на два порядка меньшая, чем

грандиозный гидрогеологический цикл круговорота подземных вод и на столько же превышающая остальные массопотоки подземных вод.

Более сложна оценка гидротермального массопотока островных дуг и активных окраин континентов, который складывается из трех основных составляющих: выделяющихся физически и химически связанных вод соответственно из осадочных и вулканогенных пород океанического блока земной коры, освобождающихся в процессе субдукции, и восходящего потока нагретых подземных вод метеорного происхождения. Суммарный гидротермальный поток, оцененный на основании данных (Поляк, 1988) о конвективном выносе тепла подобными системами, составляет $4 \cdot 10^{15}$ г/год. Следовательно на долю восходящей и нисходящей ветвей гидротермальных массопотоков метеорного происхождения приходится $3,2 \cdot 10^{15}$ г/год.

Наконец, необходимо остановиться на массопотоке воды из мантии, которая, как уже сказано выше, синтезируется в процессе взаимодействия восстановленного мантийного флюида, и летучих (H_2 , CO , CH_4), выделяющихся из мантийных расплавов с силикатным веществом. По данным разных исследователей его величина оценивается в $0,25 \cdot 10^{15}$ г/год (Сорохтин, Ушаков, 1991) и, по-видимому, большей частью расходуется на серпентинизацию основных пород.

Таким образом, из количественной модели основных массопотоков подземных вод в земной коре (см. табл. 2-5) следует, что среди них существенно доминируют воды, формирующие гидрогеологический цикл круговорота. Их массопотоки более чем на 3–4 порядка превышают массы физически связанных вод, выделяющихся в ходе литогенетического цикла, и на 4–5 порядков массы химически связанных вод, освобождающихся в процессе геологического цикла круговорота. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что переход физически и химически связанных вод в свободное состояние в толще земной коры имеет исключительно большое геологическое значение, так как к зонам его реализации приурочены наиболее существенные изменения вещества горных пород и формирование месторождений различных полезных ископаемых.

Все приведенные выше основные глобальные массопотоки подземных вод оценены массой воды, перераспределяемой за год. Действительное же время действия подобных массопотоков намного больше и определяется периодами реализации геологических процессов, существования рассматриваемых толщ горных пород или оболочек в целом. Основываясь на достаточно ориентировочных и, возможно, спорных временных отрезках, приведенных в табл. 2-5, сделана попытка оценить – какая же масса подземных вод участвовала во взаимодействии с горными породами земной коры за все время существования основных оболочек земной коры и реализации геологических процессов.

В итоге, оказалось что общая масса свободных гравитационных подземных вод, участвовавших в активном глобальном круговороте гидрогеологического цикла за фанерозой ($\sim 6,0 \cdot 10^{27}$ г), оказалась близка к массе Земли в целом, превосходя более чем на три порядка массу гидросферы Земли.

Если принять, что осадочные породы континентального и субконтинентального блоков земной коры и их метаморфические аналоги образовались за неогей, т.е. за $1600 \cdot 10^6$ лет, то получится, что массы подземных вод, участвовавших в их образова-

нии и преобразовании за это время, оказываются также весьма значительными. Так масса свободных подземных вод зоны замедленного водообмена близка к 10^{27} г, а освобождающихся физически связанных $\sim 10^{25}$ г.

Достаточно существенны и массопотоки геологического цикла круговорота. Общие массы воды, участвующие в нем, согласно рассмотренным моделям превышают массу воды, содержащейся в горных породах, т.е. в ходе метаморфизма происходит полное обновление воды.

Таким образом, из всего вышесказанного можно заключить, что массы подземных вод, участвующих в круговороте подземной гидросферы земной коры в масштабе геологического времени, оцениваемого периодом существования осадочной и гранитно-метаморфической оболочек земной коры весьма велики, превосходят на 2–3 порядка массу современной поверхностной гидросферы и соизмеримы с массой Земли в целом.

ГЛАВА 3

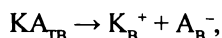
СТРОЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

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, характеризуемые 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 растворим BaSO_4 . В то же время радиус иона Mg^{2+} составляет 0,65 Å и, например, MgSO_4 растворим гораздо лучше.

В общем виде без учета процесса гидратации равновесие между жидкой и твердой фазами описывается уравнением



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

$$(\text{M}_{\text{КВ}}^{+} \cdot \text{M}_{\text{АВ}}^{-} / \text{KA}_{\text{ТВ}}) = \text{M}_{\text{КВ}}^{+} \cdot \text{M}_{\text{АВ}}^{-} = L, \quad (3-1)$$

где M – концентрация ионов в водном растворе ($KA_{TB} = 1$); 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 молярная доли (N) концентрации, для которых соответствующие активности равны $a_{(M)} = \gamma M$, $a_{(C)} = \gamma C$ и $a_{(N)} = fN$, где γ , γ и f – соответственно моляльный, молярный и рациональный коэффициенты активности.

После замены концентраций активностями уравнение (3-1) приобретает вид

$$L = a_{K^+} \cdot a_{K^-} = M_{K^+} \cdot M_{K^-} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{K^-}$$

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

$$\Delta G^0_{\text{реакц}} = RT \ln K_{\text{равн}} \quad (3-2)$$

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

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

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

где ΔH и ΔS — соответственно изменения энтальпии и энтропии. В окончательной форме зависимость изменения произведения растворимости с температурой выражается уравнением Вант-Гоффа:

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

Изменение свободной энергии образования с переменной давления описывается уравнением

$$(\Delta G)^0_{T0} = (\Delta G)^0_{T0} + P(\Delta V)_{T0}$$

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.

Коэффициенты активности отдельных ионов не могут быть определены непосредственно, и при вычислении произведения активностей какого-либо вещества обычно заменяются так называемым средним коэффициентом активности соли, 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

$$\mu = 1/2 \sum M_i \cdot z_i^2,$$

где z – заряд ионов.

Зависимость коэффициента активности от ионной силы и конкретных термодинамических условий выражает уравнение Дебая–Хюккеля, которое после подстановки постоянных при переходе к десятичным логарифмам приобретает вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -(Az^2)/(1 + aB\sqrt{\mu}). \quad (3-3)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 3-1.

Таблица 3-1

Значение констант из уравнения Дебая–Хюккеля (по Р.М. Гаррелсу, 1962)

Температура, °С	A	$B \cdot 10^{-8}$	Температура, °С	A	$B \cdot 10^{-8}$
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	0,3314
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			

Из-за существенного влияния ионов друг на друга при увеличении концентрации раствора, а также так называемого высаливающего эффекта применение уравнения(3-3) ограничено минерализацией порядка $\sim 10^5$ г/л.

Для более концентрированных растворов в уравнение Дебая–Хюккеля Бернстедом были внесены поправки, учитывающие обуславливающую эффект высаливания ориентировку молекул растворителя вокруг растворенных ионов, после чего уравнение (3-3) приобрело вид

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

Величина C в этом уравнении определяется исключительно на основании эмпирических данных. На рис. 3-1 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

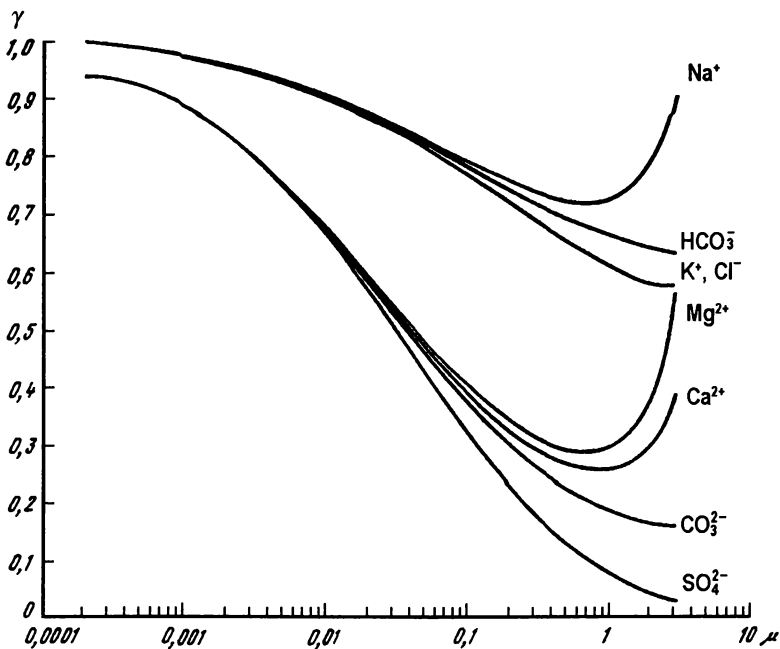


Рис. 3-1. Зависимость коэффициентов активности индивидуальных ионов от ионной силы раствора

Электрохимические состояния природных вод

Наиболее широко распространенными анионами в подземных водах являются Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , OH^- и некоторые другие. Образованные 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 мало растворимы. Еще меньшей растворимостью обладает большая 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.

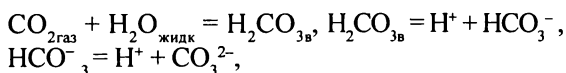
В результате диссоциации воды по схеме $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ образуются ионы H^+ и OH^- . Их концентрация определяется из закона действия масс уравнением

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = K_w \quad (3-4)$$

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 $\sim 10^{-7}$ 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 подземными водами, т.е. от процесса гидролиза и характера взаимодействия между водой и растворенной в ней углекислотой. Поэтому вопросы концентрации ионов H^+ и OH^- и CO_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

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3]/P_{\text{CO}_2} &= K_{\text{CO}_2}, \quad \text{при } 25^\circ\text{C} \quad 3,42 \cdot 10^{-2} \\ [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] &= K_{\text{H}_2\text{CO}_3}, \quad \text{при } 25^\circ\text{C} \quad 4,15 \cdot 10^{-7} \\ [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] &= K_{\text{HCO}_3^-} = K_{\text{HCO}_3}, \quad \text{при } 25^\circ\text{C} \quad 4,68 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Поскольку в этих уравнениях фигурирует и ион H^+ , то устойчивость системы описывается также уравнением (3-4).

Рассмотрение процессов взаимодействия воды с горными породами и растворенными газами, а также характера изменения величины pH различных типов при-

родных вод позволяет выделить следующие рН-задающие системы (Миграция..., 1974).

Кислотная система с $\text{pH} < 2$. В водах с таким значением рН 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. 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.

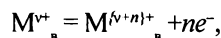
Гидролизная система с рН от 8,5 до 12,5. В этих водах рН обуславливается гидролизом минералов, содержащих соли сильных оснований и слабых кислот. Большой частью это воды, взаимодействующие с изверженными магматическими горными породами.

Можно выделить также теоретически возможную щелочную систему с $\text{pH} > 12,5$. Однако подобные воды в природных условиях не встречены.

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.

Реакция между разновалентными ионами какого-либо элемента может быть выражена в общем виде формулой



где M^{v+} — восстановленная и $\text{M}^{(v+n)+}$ — 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

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

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

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

где e – величина заряда.

Таким образом

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

и, исходя из уравнения (3-3), получим, что

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

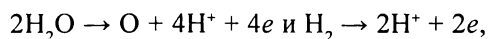
Величина окислительно-восстановительного потенциала, являясь интенсивным параметром, характеризует только потенциал по отношению к нормальному водородному электроду. В этом случае, когда $Eh = 0$, это не означает, что происходит стабилизация окислительных и восстановительных процессов, а только показывает,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

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.

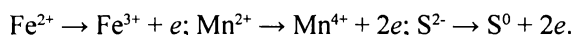
Каждая пара ионов с нормальной валентностью имеет свою «нейтральную» точку, определяемую потенциалом E° , т.е. при этом потенциале активность окисленной формы равна активности восстановленной формы.

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 потенциал-задающей 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 потенциал-задающими системами являются



которые определяют пределы существования воды, а также



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 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-Беккинг, 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. 3-2). Потенциал водной сре-

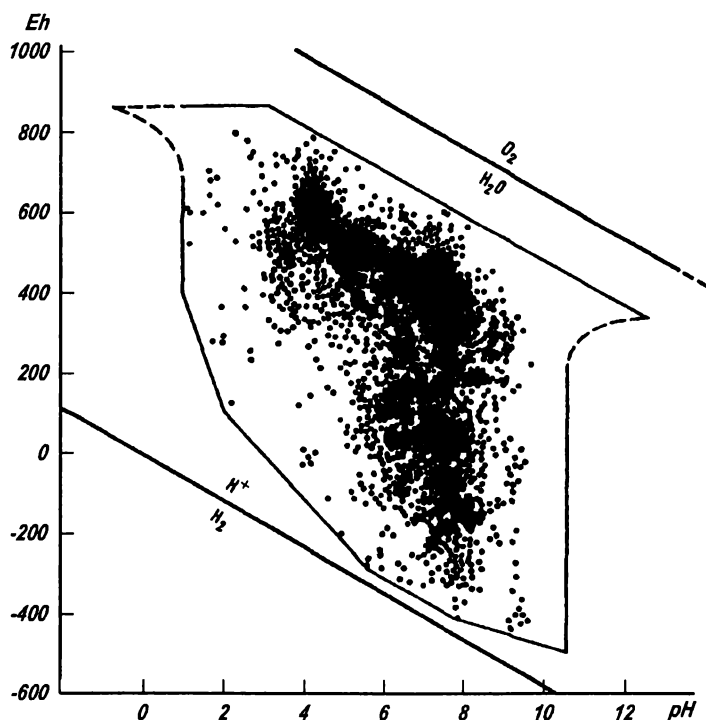


Рис. 3-2. Распределение значений Eh и pH в природных водных средах (по: Баас-Беккинг и др., 1963)

ды, 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.

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.

Формы нахождения химических элементов в подземных водах

При изучении процессов формирования подземных вод, а также их взаимодействия с другими фазами земной коры и роли в развитии геологических процессов необходимо правильное представление о строении природных водных растворов и формах нахождения в них растворенных соединений. 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 аддендами.

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 гидроксила, которые образуются при слабой диссоциации молекул воды $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$. Это подтверждается их небольшой электропроводностью, составляющей, по Кольраушу и Хейдвиллу, при $18^\circ C$ $0,04 \cdot 10^{-6}$ ом $^{-1}$. Концентрация ионов водорода и гидроксила 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 не полностью, 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.

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 – 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 по О.Я. Самойлову, (1957) изменяются от 3,7 для Na^+ до 5,3 для Sr^{2+} .

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 гидратируют, 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, 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:

$$\Delta H = H - (n_1 H_1 + n_2 H_2),$$

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 :

$$\Delta H_M = \Delta H / M \cdot 1000 / (n_1 M_1^\circ),$$

где M_1° – 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) в свое время была развита гипотеза, в которой он рассматривает гидратацию не как связывание ионами определенного числа 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 Å. 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 молекул воды. Именно поэтому структура воды имеет большое значение для свойств водных растворов, и в частности для свойств подземных 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^- – усилива-

ют 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.

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 растворяемой соли, а разрушение 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 квадруполей $(+ - + -)$.

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 электронейтральных 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.

Схема равновесий, устанавливающихся в растворах электролитов. 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, но 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+} , VO_2^+ и т.д.

Адденд в зависимости от числа атомов, с которыми он координируется, может быть моно-, би- или полидентантным. Примерами монодентантных аддендов являются 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:

$$K_{уст} = BA/(B_n A_n).$$

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:



Образование отдельных ступеней комплексов выражается соответственно индивидуальными константами образования:

$$K_1 = (BA)/((B) \cdot (A)), K_2 = (BA_2)/((BA) \cdot (A)) \dots \text{ и } K_i = (BA_i)/((BA_{i-1}) \cdot (A)).$$

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 (3-2). 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.

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 примыкающих к ним 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 катио-

нов 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 $\text{PbS-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ 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. 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 оксикарбонатных 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 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 состояний химических элементов в подземных водах

Действительные формы нахождения химических элементов в природных водных растворах, в том числе и подземных водах, во многом отличаются от данных химических анализов, выраженных обычно в концентрациях неассоциированных ионов.

Количественная оценка реальных состояний химических элементов в подземных водах стала возможной с развитием методов термодинамического моделирования физико-химических процессов в природных водных растворах, в основе которого лежат законы равновесной термодинамики.

Основой термодинамического моделирования гидрогеохимических процессов является представление о существовании в природных системах частичного (Barton *et al.*, 1963) или локального (Коржинский, 1969) 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 (Крайнов, Шваров, Гричук, 1988) 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 *PT*-условиях.

Таблица 3-2

**Химический состав подземных вод в районе месторождения алмазов
им. М.В. Ломоносова, Архангельская область (по А.И.Малову, 2003)**

номер скважины		161	159	149	158	147	
Породы и возраст		Песчаники Vpd	Песчаники Vpd	Песчаники Vpd	Песчаники C ₂ ur	Пески Q	
Интервал, м		70–185	66–184	70–185	27–45	10–30	
Минерализация, мг/л		419	350	214	162	142	
рН		8,11	8,02	7,71	7,95	7,82	
Компоненты	мг/л	Ca ²⁺	12,02	16,43	25,65	20,0	16,03
		Mg ²⁺	6,08	5,83	10,69	8,27	7,29
		Na ⁺	85,3	59,66	3,09	1,71	2,04
		K ⁺	3,53	3,4	4,55	0,5	0,71
		HCO ₃ ⁻	262,98	239,2	148,27	113,5	98,24
		Cl ⁻	21,27	7,44	8,15	6,38	7,8
		SO ₄ ²⁻	12,76	6,17	3,7	0,41	0,82
		H ₂ SiO ₄ ²⁻	10,1	11,5	9,7	0,41	0,82
	мкг/л	Al ³⁺	1,012	0,805	0,390	0,358	0,260
		Zn	373	402	84	358	260
		Ba	337	134	130	-	8,7
		Cu	101	134	15,1	24,1	86,6
		Li	17	2,7	3,9	-	4,3
		Fe ²⁺	<1000	2500	<1000	<1000	<1000

Таблица 3-3

**Результаты термодинамического моделирования состояния подземных вод района
месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (мг/л)**

Частицы	Скв. 161	Скв. 159	Скв. 149	Скв. 158	Скв. 147
Ca ²⁺	0,1112·10 ²	0,1544·10 ²	0,2481·10 ²	0,1959·10 ²	0,1574·10 ²
Mg ²⁺	0,5681·10	0,2684·10	0,1037·10 ²	0,8117·10	0,7169·10
Na ⁺	0,8494·10 ²	0,5949·10 ²	0,3085·10	0,1708·10	0,2038·10
K ⁺	0,3526·10	0,3398·10	0,4549·10	0,5000	0,7099
Cl ⁻	0,2125·10 ²	0,7431·10	0,8149·10	0,6370·10	0,7800·10
SO ₄ ²⁻	0,1155·10 ²	0,5651·10	0,3242·10	0,3668	0,7445
HCO ₃ ⁻	0,2561·10 ³	0,2262·10 ³	0,1417·10 ³	0,1089·10 ³	0,9512·10 ²
H ⁺	0,8407·10 ⁻⁵	0,1028·10 ⁻⁴	0,2086·10 ⁻⁴	0,5243·10 ⁻⁴	0,8868·10 ⁻⁴
OH ⁻	0,2430·10 ⁻¹	0,1960·10 ⁻¹	0,9530·10 ⁻²	0,3736·10 ⁻²	0,2189·10 ⁻²
H ₂ SiO ₄	0,0946·10	0,1127·10	0,9599·10	0,1035·10 ²	0,1397·10 ²
Al ³⁺	0,1008·10 ⁻⁸	0,1744·10 ⁻⁸	0,1393·10 ⁻⁷	0,4789·10 ⁻⁶	0,2615·10 ⁻⁵
Ba ²⁺	0,3056	0,1232	0,1232	-	0,8397·10 ⁻²
Cu ²⁺	0,7885	0,1225	0,1358	0,2222·10 ⁻¹	-
Fe ²⁺	0,9519·10 ⁻¹	0,2412	0,9811	0,9938·10 ⁻¹	-
Li ⁺	0,1699·10 ⁻¹	0,2699	0,3900	-	0,4300·10 ⁻²
Zn ²⁺	0,3176	0,3411	0,7638·10 ⁻¹	0,3383	-
Al(OH) ²⁺	0,1692·10 ⁻⁵	0,2448·10 ⁻⁵	0,0935·10 ⁻⁵	0,1378·10 ⁻³	0,4490·10 ⁻³
Al(OH) ₃ ⁺	0,2561·10 ⁻²	0,3081·10 ⁻²	0,6187·10 ⁻²	0,3506·10 ⁻¹	0,6793·10 ⁻¹
Al(OH) ₄ ⁻	0,3560·10	0,2829·10	0,1363·10	0,1205·10	0,8080·10
AlSO ₄ ⁺	0,2260·10 ⁻⁹	0,2080·10 ⁻⁹	0,1027·10 ⁻⁸	0,4352·10 ⁻⁸	0,5022·10 ⁻⁷
Al(SO ₄) ⁺	0,2723·10 ⁻¹¹	0,1266·10 ⁻¹¹	0,3688·10 ⁻¹¹	0,1827·10 ⁻¹¹	0,4343·10 ⁻¹⁰

Таблица 3-3 (продолжение)

BaCO ₃	0,2365·10 ⁻²	0,7119·10 ⁻³	0,2261·10 ⁻³	–	0,2546·10 ⁻⁵
BaHCO ₃ ⁺	0,3727·10 ⁻¹	0,1369·10 ⁻¹	0,8811·10 ⁻²	–	0,4219·10 ⁻³
BaOH ⁺	0,1211·10 ⁻⁵	0,4061·10 ⁻⁶	0,2031·10 ⁻⁶	–	0,3329·10 ⁻⁸
BaSO ₄	0,6735·10 ⁻²	0,1415·10 ⁻²	0,8589·10 ⁻³	–	0,1475·10 ⁻⁴
CaCO ₃	0,7903	0,8184	0,4170	0,1039	0,4366·10
CaHCO ₃ ⁺	0,1112·10	0,1406·10	0,1452·10	0,9089	0,6469·10
CaOH ⁺	0,2286·10 ⁻³	0,2639·10 ⁻⁴	0,2118·10 ⁻³	0,6760·10 ⁻⁴	0,3239·10 ⁻⁴
CaSO ₄	0,4820	0,3485	0,3393	0,3227·10 ⁻¹	0,5418·10 ⁻¹
CaCl ₂	0,1092·10 ⁻⁵	0,1944·10 ⁻⁴	0,3912·10 ⁻⁶	0,1984·10 ⁻⁶	0,2436·10 ⁻⁶
CuCl	0,3125·10 ⁻¹	0,1728·10 ⁻¹	0,2131·10 ⁻²	0,2777·10 ⁻²	–
CuCl ₂ ⁻	0,4419·10 ⁻²	0,8543·10 ⁻³	0,1156·10 ⁻³	0,1179·10 ⁻³	–
CuCl ₃ ⁻	0,6130·10 ⁻⁵	0,4118·10 ⁻⁵	0,6031·10 ⁻⁷	0,4744·10 ⁻⁷	–
FeCl ⁺	0,2019·10 ⁻⁴	0,1844·10 ⁻⁴	0,8445·10 ⁻⁵	0,6902·10 ⁻⁵	–
FeCl ₂	0,2981·10 ⁻¹⁵	0,9680·10 ⁻¹⁰	0,4934·10 ⁻¹⁶	0,3209·10 ⁻¹⁶	–
FeOH ⁺	0,4113·10 ⁻²	0,8660·10 ⁻²	0,1759·10 ⁻²	0,7202·10 ⁻³	–
Fe(OH) ₂	0,4794·10 ⁻⁵	0,8269·10 ⁻⁵	0,8287·10 ⁻⁶	0,1351·10 ⁻⁶	–
FeOOH ⁻	0,2572·10 ⁻⁵	0,3578·10 ⁻⁵	0,1744·10 ⁻⁶	0,1115·10 ⁻⁷	–
FeSO ₄	0,4457·10 ⁻²	0,5880·10 ⁻²	0,1449·10 ⁻²	0,1768·10 ⁻³	–
H ₂ SiO ₄ ²⁻	0,7854·10 ⁻⁴	0,5762·10 ⁻⁴	0,1146·10 ⁻⁴	0,1961·10 ⁻⁵	0,8606·10 ⁻⁶
H ₃ SiO ₄ ⁻	0,2449	0,2260	0,9360·10 ⁻¹	0,4147·10 ⁻¹	0,3127·10 ⁻²
H ₂ CO ₃	0,4174·10	0,4574·10	0,5890·10	0,1155·10 ²	0,1721·10 ²
CO ₃ ²⁻	0,1927·10	0,1352·10	0,4061	0,1205	0,6119·10 ⁻¹
HSO ₄ ⁻	0,6334·10 ⁻⁵	0,3907·10 ⁻⁵	0,4675·10 ⁻⁵	0,1372·10 ⁻⁵	0,4787·10 ⁻⁵
KCl	0,4504·10 ⁻³	0,1544·10 ⁻³	0,2300·10 ⁻³	0,2012·10 ⁻⁴	0,3521·10 ⁻⁴
KCO ₃ ⁻	0,2450·10 ⁻²	0,1709·10 ⁻²	9,7067·10 ⁻³	0,2380·10 ⁻⁴	0,1742·10 ⁻⁴
KHSO ₄	0,4823·10 ⁻⁸	0,2914·10 ⁻⁸	0,4736·10 ⁻⁸	0,1552·10 ⁻⁹	0,7751·10 ⁻⁹
KSO ₄ ⁻	0,8210·10 ⁻²	0,4001·10 ⁻²	0,3162·10 ⁻²	0,4965·10 ⁻⁴	0,1139·10 ⁻³
LiOH	0,1082·10 ⁻⁶	0,1408·10 ⁻⁶	0,1003·10 ⁻⁷	–	0,2699·10 ⁻⁸
LiSO ₄ ⁻	0,9611·10 ⁻⁴	0,7713·10 ⁻⁴	0,6573·10 ⁻⁵	–	0,1744·10 ⁻⁵
MgCO ₃	0,3264	0,1149	0,1405	0,3465·10 ⁻¹	0,1599·10 ⁻¹
MgHCO ₃ ⁺	0,7326	0,3141	0,7790	0,4820	0,3767
MgOH ³⁺	0,4068·10 ⁻²	0,1594·10 ⁻²	0,3072·10 ⁻²	0,9700·10 ⁻³	0,5089·10 ⁻³
MgSO ₄	0,4578	0,1123	0,2626	0,2470·10 ⁻¹	0,4555·10 ⁻¹
NaCl	0,1553·10 ⁻¹	0,3867·10 ⁻²	0,2231·10 ⁻⁵	0,9832·10 ⁻⁴	0,1445·10 ⁻³
NaCO ₃ ⁻	0,1331	0,6750·10 ⁻¹	0,1081·10 ⁻²	0,1834·10 ⁻³	0,1128·10 ⁻³
NaHCO ₃	0,6241	0,3023	0,1292·10 ⁻¹	0,5591·10 ⁻²	0,5868·10 ⁻²
Na ₂ CO ₃	0,6014·10 ⁻⁵	0,2169·10 ⁻⁵	0,1827·10 ⁻⁸	0,1744·10 ⁻⁹	0,1289·10 ⁻⁹
NaSO ₄ ⁻	0,5052·10	0,2146	0,6568·10 ⁻²	0,4252·10 ⁻³	0,1045·10 ⁻²
ZnCl ⁺	0,5486·10 ⁻³	0,2192·10 ⁻³	0,5528·10 ⁻⁴	0,1976·10 ⁻³	–
ZnCl ₂	0,5982·10 ⁻⁹	0,8501·10 ⁻⁷	0,2385·10 ⁻⁷	0,6784·10 ⁻⁷	–
ZnCl ₃	0,2370·10 ⁻¹²	0,1178·10 ⁻¹⁰	0,3624·10 ⁻¹¹	0,8069·10 ⁻¹¹	–
ZnCl ₄	0,1381·10 ⁻²	0,2366·10 ⁻¹⁴	0,7881·10 ⁻¹⁵	0,1353·10 ⁻¹⁴	–
ZnSO ₄	0,7879·10 ⁻⁵	0,4549·10 ⁻²	0,5173·10 ⁻³	0,3294·10 ⁻³	–
ZnHCO ₃ ⁺	0,4829·10 ⁻³	0,3856·10 ⁻⁶	0,7013·10 ⁻²	0,2461·10 ⁻¹	–
ZnOH ⁺	0,4460·10 ⁻¹	0,4987·10 ⁻⁶	0,4593·10 ⁻²	0,8220·10 ⁻²	–
Zn(OH) ₂	0,2267·10 ⁻¹	0,1722·10 ⁻⁷	0,9441·10 ⁻⁴	0,6732·10 ⁻⁴	–

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 химического состава подземных вод существует два подхода: метод решения уравнений термодинамических констант равновесия реакций и метод минимизации свободной энергии Гиббса системы. Существует более 50 компьютерных программ позволяющих решать самые сложные аспекты геохимических процессов (Крайнов, Рыженко, Швец, 2004).

В качестве примера использования термодинамического моделирования состояний химических элементов в подземных водах, приведем его результаты для подземных вод зоны активного водообмена в районе месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова в Архангельской области (табл. 3-2). Моделирование выполнено с помощью программы SOLMINEQ, предоставленной автору Ю. Каракоей (Perkins, Kharaka at al., 1990). Результаты приведены в табл. 3-3, из которой хорошо видно, что реальных форм, присутствующих в природных водных растворах значительно больше, чем приводится в стандартных химических анализах.

ГЛАВА 4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

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 последние 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 фанерозоя приобрели современный характер.

Можно смело утверждать, что большинство процессов, связанных с выветриванием горных пород, седиментацией и преобразованием осадочных пород в ходе литогенеза и метаморфизма, так же как и магматизм – это целая серия реакций, происходящих с участием воды (Страхов, 1963; Коржинский, 1969; Кадик, Лебедев, Хитаров, 1971; Рябчиков, 1975 и многие другие)

Физическое взаимодействие на границе раздела фаз

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-вааль-

совскими 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 другие, 1974), что связанная вода нереакционноспособна и замедляет течение химических реакций. По-видимому, проблема сложнее, так как большинство данных (Файф и другие, 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 метабазита и метаморфизма), где поверхностные пленки на минералах являются основным

проводником химических элементов между соседними зёрнами горной породы или частями отдельных зёрен.

Рассмотренные выше процессы возникают между горной породой и собственно водой. В реальных природных условиях одновременно происходит и взаимодействие между находящимися в природных водах различными растворёнными 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 объёмом твёрдого тела; при адсорбции концентрирование происходит только на его поверхности.

Адсорбция возникает в результате поверхностных явлений, имеющих на границе раздела фаз. Силы притяжения, действующие на частицу (молекулу, ион), находящуюся на поверхности твёрдого тела, значительно отличаются от сил в объёме, 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 твёрдым 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 растворённого вещества. Поскольку радиус и масса молекул растворённого 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 элек-

трический 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 подземными водам

Более сложный характер имеет физико-химическое и химическое взаимодействие воды и породы, которое может быть подразделено на четыре самостоятельных процесса: гидратацию, конгруэнтное и инконгруэнтное растворение, а так же кристаллизацию.

Гидратация. Процесс гидратации заключается во вхождении молекул воды в структуру 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 Н₂О) обладают реакции цеолитизации.

Поглощение воды цеолитами связано со свойствами их кристаллической решетки. В их структуре алюминиевые 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 будет показано ниже, практически все метаморфические реакции представляют собой целую серию взаимодействий между водой и горными породами в меняющихся термодинамических условиях (Маракушев, 1968; Файф и другие, 1962)

Одной из наиболее простых гидратирующих систем является пара гипс–ангидрит. Особенности гидратации–дегидратации сульфата кальция весьма подробно описаны ранее (Миграция..., 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, галлузиты). Ее удаление, так же как и для других групп минералов, связано с повышением температуры. Наиболее важна дегидратация монтмориллонита, приводящая к образованию гидрослюд на глубинах более 2000–3000 м.

Растворение и кристаллизация. 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, и кристаллизация практически прекращаются.

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. 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. Необходимо отметить, что кристаллизация минеральных веществ из подземных вод имеет огромное геологическое значение, так как с ней связано образование очень многих месторождений полезных ископаемых, коагуляция тектонической трещиноватости другие процессы.

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 конические ямки травления. При высоких значениях агрессивности раствора удаление вещества контролируется конечными скоростями диффузии растворяемых 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 растворяются быстрее, 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_A^L становится равным химическому потенциалу вещества в твердой фазе μ_A^S , т.е.

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

где μ_A^o – стандартный химический потенциал вещества в растворе; R – газовая постоянная; T – температура, К; X_A – мольная доля вещества А 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), 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, 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.

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

Природные воды, помимо молекул H_2O , 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 гидроксила, 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 плагиоклазами, в условиях, близких к поверхностным, в основном заключается в вытеснении ионом H^+ водного раствора катионов металла (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 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 структу-

ры. 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 обогащенные алюминием вторичные минералы.

Направленность процессов взаимодействия воды и породы

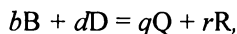
Для того чтобы судить о направленности процессов взаимодействия между жидкой и твердой фазами и определить наиболее вероятные продукты этого преобразования, используются методы термодинамического анализа. Подобный подход к изучению физико-химической эволюции природных систем исходит, как уже сказано выше, 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, перешед-

шие 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, 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:

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

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.

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = \Delta G^\circ_{\text{прод.реакц}} - \Delta G^\circ_{\text{исход.вещ.}} \quad (4-1)$$

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

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = -1,364 \ln K^\circ. \quad (4-2)$$

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

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

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

Переходя к десятичным логарифмам, это уравнение можно записать в виде

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

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

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

$$I = \lg (a_{\text{прод. реакц.}} / a_{\text{исход. вещ.}}) / K^{\circ} = \lg Q / K^{\circ}, \quad (4-3)$$

где Q – кватант реакции (Гаррелс, Крайст, 1968). Т. Пачесом (Paces, 1972, 1973) степень неравновесности (I) 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 равновесно–неравновесного состояния между различными типами природных вод по отношению к основным породообразующим минералам является первым и необходимым шагом в изучении процессов взаимодействия в системе вода–порода позволяет судить о вероятных направлениях преобразования минерального вещества и 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 (4-1) и (4-2) по свободным стандартным энергиям образования минералов, участвующих в реакции, и соединений, находящихся в водных растворах.

Наиболее целесообразна оценка равновесно–неравновесного состояния воды и породы путем термодинамического моделирования, конкретные результаты которого показаны на примере вычисления индекса неравновесности породообразующих минералов с подземными водами района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (Зверев, Малов, Костикова, 2005) выполненное по программе SOLMINEQ (табл. 4-3).

Большая достоверность результатов равновесно–неравновесного состояния между водой и породой определяется тем, что в расчетах констант равновесия учитываются не валовые массы химических компонентов, а реальные концентрации ионов, примеры вычисления которых приведены в главе третьей.

Активности соответствующих ионов 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.

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.

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: $Chl + 10H_2O = Klt + H_4SiO_4^{\circ} + 5H_2O + 5Mg^{2+}$, после логарифмирования можно представить в виде:

Таблица 4-1

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>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 SiO ₆	<i>En</i>	-740,5	-701,68	32,44	[1]
Гиперстен	FeMgSi ₂ O ₆	<i>Hy</i>	-658,3	-619,4	-	[2]
Эгирин	NaFeSi ₂ O ₆	<i>Eg</i>	-655,3	-613,4	-	[2]
Антофиллит	Mg ₃ 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	131Д	[1]
Актинолит	CaFe ₃ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Akt</i>	-	-2624,3	-	[2]
Эпидот	Ca Fe ₃ Si ₈ 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 ₃ O ₈	<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 ₃ O ₈ · 2H ₂ O	<i>Anc</i>	-785,5	-733,0	56,0	[2]
Леонардит	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>Phi</i>	-1496,03	-1404,23	76,4	[4]
Аннит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Ann</i>	-1270,9	-1158,7	-	[2]
Мг-хлорит	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Clt</i>	-2109,84	-1954,8	112,0	[3]
Fe-пеннин	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Pn</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]
Мг-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 другие, 1971), [2] – (Карпов и другие, 1968), [3] – (Helgeson, 1969), [4] – (Карпов и другие, 1976)

Таблица 4-2

Термодинамические свойства ионов и нейтральных молекул в водном растворе при 298,15 К (по Г.Б.Наумову и др., 1971)

Ион, молекула	Молекулярный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° , ккал/моль	ΔG_f° , ккал/моль	Ион, молекула	Молекулярный 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				

$$\lg K^\circ = 5 \lg [\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 + \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4].$$

Полученная зависимость является уравнением прямой в координатах $\lg [\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ и $\lg [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, которая разграничивает поля устойчивости хлорита и каолинита (рис. 4-1).

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, Mg-хлорит–Mg-монтмориллонит, Mg-монтмориллонит–каолинит и Mg-хлорит–гиббсит.

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

Дж. Драйвер (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 рассчитано несколько десятков диаграмм для различных систем в диапазоне температур 0–300°C. Некоторые из них приведены ниже.

Работами П. Аагаарда 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

Таблица 4-3

**Индекс неравновесности породообразующих минералов с подземными водами
района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова**

№	Минерал	Индекс неравновесности $I = \lg Q/K^\circ$							
		скв.161 Vpd	скв.159 Vpd	скв.149 Vpd	скв.346 iD ₃ -C ₂	скв.404 iD ₃ -C ₂	скв.333 iD ₃ -C ₂	скв.158 C ₂ г	скв.147 Q
1.	Кальцит	0,158	0,173	-0,120	-1,025	0,817	0,349	-0,723	-1,100
2.	Доломит	1,347	0,908	0,702	-1,021	2,416	1,313	-0,509	-1,222
3.	Гипс	-3,150	-3,291	-3,303	-1,296	-3,375	-3,966	-4,325	-4,100
4.	Кварц	0,026	0,085	0,015	0,085	-0,078	0,026	0,068	0,178
5.	Диопсид	-2,448	-2,849	-3,414	-5,388	0,093	-1,972	-5,104	-5,944
6.	Форстерит	-8,053	-8,982	-9,097	-11,053	-5,657	-10,906	-10,845	-11,754
7.	Альбит	0,121	0,049	-1,757				-1,901	-1,666
8.	Микроклин	3,488	3,555	3,160				2,314	2,625
9.	Андезит	0,385	0,374	-0,931	-3,718	3,970	0,724	-1,050	-0,995
10.	Тальк	0,636	-0,611	-0,958				-3,447	-4,537
11.	Хлорит	3,259	0,953	0,623				-3,014	-5,114
12.	Флогопит	3,099	1,684	1,223				-2,325	-3,542
13.	Мусковит	11,296	11,351	10,947				10,808	11,936
14.	Каолинит	7,201	7,306	7,157				7,970	8,306
15.	Иллит	5,954	5,960	5,591				5,550	5,894
16.	Na-Монтмориллонит	6,158	6,279	5,487				6,289	6,776
17.	Mg- Монтмориллонит	6,425	6,547	6,273				7,143	7,597
18.	Na-Сапонит	1,541	0,192	-0,658				-3,265	-4,421
19.	Mg-Сапонит	1,815	0,464	0,136				-2,403	-3,593
20.	Сепиолит	-5,102	-6,726	-7,234	-10,868	-0,726	-4,984	-10,518	-11,897

смешаннослойные минералы, более точно отвечают реальным природным условиям. Подобная диаграмма для калийсодержащих минералов приводится ниже, при обсуждении роли подземных вод в осадочном процессе.

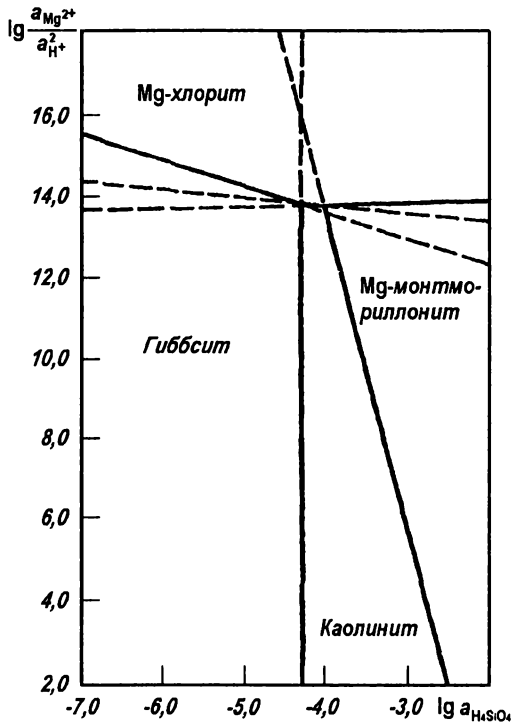


Рис. 4-1. Особенности построения диаграмм устойчивости силикатных минералов на примере системы $HCl-H_2O-CO_2-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ при $25^\circ C$ и 10^5 Па

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

Особое место занимают карбонатный, гидрокарбонатный и сульфидный ионы, которые через карбонатное и сульфатное равновесия природных вод контролируют геохимический характер среды.

Наибольшее влияние на устойчивость силикатных минералов и на характер их изменения оказывает концентрация водородных ионов, способных 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 К, 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 образованием хлоритов и гидрослюд. Гидролитическому разложению также способствуют низкие концентрации К, Na, Ca, Mg. Высокие концентрации этих металлов препятствуют диссоциации 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 $H_4SiO_4^0$ и алюминия. Низкие концентрации $H_4SiO_4^0$ ($lg a_{H_4SiO_4} > 4$) обуславливают разрушение глинистых минералов и ведут к образованию гиббсита. В интервале значений $lg a_{H_4SiO_4} = 3-4$ гидролиз большей частью заканчивается образованием каолинита, а при $lg a_{H_4SiO_4} < 3$ – 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

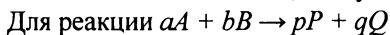
С точки зрения химической кинетики процесс взаимодействия воды и породы можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, происходящую на границе раздела фаз. В случае конгруэнтного растворения граница раздела фаз существует постоянно, перемещаясь в сторону твердой фазы по мере ее растворения. 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 галит, 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.



скорость реакции $(1/a) \cdot (dC_A/dt) \dots \dots (1/q) \cdot (dC_Q/dt) = k \cdot C_A^m \dots \dots C_Q^n$.

Уравнение кинетики растворения кальцита в интервале pH = 8–10 имеет вид

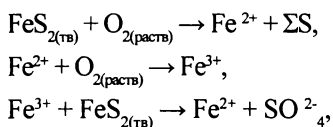
$$d[\text{Ca}^{2+}]/dt = kA (C - [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}),$$

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

При значениях pH < 7,5 скорость реакции не зависит от величины pH. Когда pH < 8, концентрация CO₃²⁻ 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 Fe²⁺ в Fe³⁺. Уравнение кинетики окисления в этой системе имеет вид:

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

где $k = 8,0 - 10^{-13}$ л²моль⁻²атм⁻¹мин⁻¹; C – концентрация; P_{O_2} – парциальное давление кислорода; τ – время.

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

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

где $k' = 1,0 \cdot 10^{-7}$ атм⁻¹мин⁻¹ (Зверев и другие, 1983).

По смешанной внутрифузионной и межфазовой кинетике происходит вза-

имодействие с водой наиболее распространенных пороодообразующих 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 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^{3+} , 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.

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, Berner, 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 ($1,5 \pm 5 \cdot 10^{-7}$ см), чтобы лимитировать кинетику перехода в раствор катионов и кремнезема. Р. Бернер (Berner, 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 восьмидесятые годы (Berner 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

$$dC_i/dt|_{diss} = (A_d/V)K_{i0},$$

где K_i – константа скорости растворения или освобождения компонента i из минерала θ , моль/см² · с, зависящая от pH, температуры и присутствия других компонентов в растворе; dC/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 $(\omega = 10 \text{ см}^{-2} \text{ см})$, то $A/V = 20 \text{ см}^{-1}$.

Для полно упакованных шаров радиуса r , $A/V = 8,55 \text{ г}$, если $r = 10^{-2} \text{ см}$ (алеврит), то $A/V = 855 \text{ см}^{-1}$.

Необходимо также учитывать, что изученные минералы составляют обычно какую-то часть – $x\theta$ 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

Таблица 4-4

Скорость освобождения SiO из кристаллической решетки кварца и силикатов при 25°С и pH = 5 (по А. Lasaga, 1983)

Минерал	Константа скорости растворения, моль/см ² ·с	Среднее время жизни кристалла диаметром в 1 мм, годы	Минерал	Константа скорости растворения, моль/см ² ·с	Среднее время жизни кристалла диаметром в 1 мм, годы
Кварц	$4,1 \cdot 10^{-18}$	$324 \cdot 10^6$	Энстатит	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$8,8 \cdot 10^3$
Мусковит	$2,56 \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^6$	Диопсид	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$6,8 \cdot 10^3$
Форстерит	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$600 \cdot 10^3$	Нефелин	$2,8 \cdot 10^{-13}$	211
К-полевой шпат	$1,67 \cdot 10^{-16}$	$520 \cdot 10^3$	Анортит	$5,6 \cdot 10^{-13}$	112
Альбит	$1,19 \cdot 10^{-15}$	$80 \cdot 10^3$			

$$(dC_i/dt)|_{diss} = (A_\theta/V)V_i K_\theta,$$

где V_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента в минерале θ .

Если A_θ – площадь поверхности i -го минерала в единице объема породы, раствора, находящегося в контакте с породой, может быть выражена пористостью φ :

$$(dC_i/dt)|_{diss} = (A/\varphi)V_i K_\theta$$

В общем виде реакция взаимодействия силикатов с водой может быть чаще всего выражена так: 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 $pH < 7$: $K(a_{H^+})_0^n$, где $0 \leq n_0 \leq 1$. В табл. 4-4 приведены значения K для некоторых силикатов.

Таким образом, общий вид уравнения скорости растворения следующий:

$$(dC_i/dt)|_{diss} = (A_\theta/V)V_i K' (a_{H^+})_0^n, \text{ где } K' = A \cdot e^{-E/RT}.$$

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

$$dC_i/dt = (dC_i/dt)|_{diss} - (dC_i/dt)|_{ppn} = (A/V)V_i K' (a_{H^+})_0^n - (A_\theta/V)V_{i0} (Q^m/K_{eq}^m) K' (a_{H^+}),$$

где Q – квотант 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 SiO_2 . Это хорошо иллюстрируется табл. 4-4, в которой приведены экспериментальные данные определенных 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).

Начальная скорость растворения наиболее распространенных минералов (Крайнов, Рыженко, Швец, 2004) варьирует в широких пределах от 10^{-17} до 10^{-7} моль/см²с. Скорость растворения минералов во многом определяет время достижения равновесия в системе вода–порода.

ГЛАВА 5

МАССОПОТОКИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Формирование химического состава подземных вод

Изучение общих закономерностей формирования массопотоков химических элементов тесным образом связано с процессами формирования химического состава подземных вод, которым посвящено большое количество исследований. Среди них следует отметить монографии А.Е. Ходькова и Г.Ю. Валукониса (1968), Е.В. Посохова (1969), С.И. Смирнова (1974), Е.В. Пиннекера (1977, 1982), С.Р. Крайнова Б.Н. Рыженко и В.М. Швеца (2004), А.И. Короткова (1983) С.Л. Шварцева (1998) и других исследователей.

Энергетический базис формирования химического состава подземных вод. Процессы формирования химического состава подземных вод, совокупность которых мы называем гидрогеохимическими, как и любые природные процессы имеют энергетическую основу. Она, с одной стороны, связана с внутренним строением вещества, с другой -- с внешними импульсами энергии.

Поведение химических элементов в водных растворах и связанные с ними процессы формирования химического состава подземных вод главным образом обусловлены химическими свойствами атомов, которые определяются их низшими энергетическими состояниями, и связано с периодическим заполнением электронных оболочек. В нашу задачу конечно не входит рассмотрение всех тонкостей этой проблемы. Напомним только, что в основе периодической системы элементов лежат строго теоретически обоснованные законы квантовой механики, выведенные Шрёдингером, Паули и другими.

Химические свойства молекул определяются взаимодействием электронов, находящихся во внешних оболочках входящих в нее атомов. Различают два основных вида связи между атомами в молекуле. Один из них осуществляется в том случае, когда электроны в ней разделены на две группы, каждая из которых находится около одного из ядер, так, что у него образуется избыток электронов, а около другого – их недостаток. В последнем случае молекула состоит как бы из двух ионов противоположных знаков, притягивающихся друг к другу. Этот вид связи характерен, например, для молекул NaCl и называется ионным. Второй вид связи отмечается в тех молекулах, в которых часть электронов движется около обеих ядер. Это – ковалентная связь

и образуется она парами электронов с противоположно направленными анионами. В молекулах, состоящих из одинаковых ядер (H_2 , O_2) электроны распределены симметрично. В молекулах с разными ядрами отмечается асимметрия в распределении электронов, благодаря чему молекулы приобретают дипольный момент. Наиболее ярко это свойство проявляется в молекулах H_2O , обладающих очень высоким дипольным моментом.

Каждая молекула характеризуется определенным запасом энергии, связанным с колебательным и вращательным движением ее ядра относительно центра инерции. Полная энергии молекула $E = E_э + E_к + E_в$, где $E_э$ – энергия электрона, $E_к$ – колебательная энергия и $E_в$ – вращательная энергия.

Энергия собственно процессов формирования химического состава подземных вод, под которым прежде всего понимается поступление или отвод химических элементов, содержащихся в подземных водах, определяется химической энергией системы. В связи с этим, хочется подчеркнуть, что процессы формирования химического состава природных вод и их миграции нельзя рассматривать в отрыве друг от друга – это единый процесс, определяемый термодинамическими и кинетическими закономерностями. В случае гидрогеохимических процессов под системой понимается водный раствор, представляющий собой подземные воды в пределах определенного геологического тела (от поры до водоносного горизонта), которое может обмениваться веществом с окружающей средой. В случае замкнутой поры, например, окружающей средой является твердая фаза – минеральное вещество горных пород.

Химическая 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:

$$dU_x = (\mu_i - \mu_i^\circ) \cdot dn_i,$$

где dU_x – изменение химической энергии, вызванное переносом молей вещества i из части системы, где химический потенциал равен μ_i° в другую часть системы с химическим потенциалом μ_i . Как уже сказано выше, химическая энергия наиболее распространена в природных условиях изотермо-изобарических систем характеризуется так называемой свободной энергией Гиббса, изменение которой отражает тепловой и объемный эффекты химических процессов в системе.

Процессы формирования химического состава подземных вод являются одними из многих в цепи геологического развития земной коры и ее внешних оболочек. Поэтому они зависят и от всего энергетического базиса, обуславливающего эволюцию земной коры, гидросферы и атмосферы и являющемся толчком к длинному ряду превращений одних видов энергии в другие.

Косвенным энергетическим фактором развития процессов массопереноса подземных вод и растворенных в них химических элементов является гравитационное поле Земли, воспринимаемое на ее поверхности как сила тяжести. С гравитационным полем и преобразованием его в механическую энергию связан нисходящий цикл круговорота природных вод, обусловленный разностью механических потенциалов.

Вода, участвующая в подземном стоке, обладает огромным запасом кинетической энергии, расходуемой и на перенос растворенных веществ, переход которых в жидкую фазу связан, как уже сказано выше, с изменением химической энергии системы. При образовании седиментационных вод механическая энергия системы реализуется при захоронении осадка в толще которого они содержатся.

Другим видом проявления механической энергии является литостатическое давление, возникающее от веса вышележащих пород. Оно, как и гидростатическое, увеличивает растворимость большинства соединений. Направленное давление (стресс) способствует, обычно, увеличению скорости реакций между водой и породой. Другим важнейшим фактором, определяющим развитие процессов, проходящих в земной коре, наряду с гравитационным полем, является тепло, как генерируемое внутри Земли, так и поступающее от Солнца.

Внутреннее тепло Земли формируется в результате взаимодействия нескольких природных явлений, важнейшим среди которых, по мнению большинства исследователей, считается генерация тепла в результате радиоактивного распада ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K . Кроме того, значителен вклад тепла, выделенного в процессе гравитационной перестройки первоначально однородного шара в современную слоистую планету с плотным железным ядром, а также возникающего в результате изменения энергии вращения земного шара. По-видимому два последних источника преобладали на начальных этапах развития Земли.

Проблема происхождения глубинного тепла имеет фундаментальное значение для геологии, так как ее решение – это ответ на вопрос о движущих силах геологической эволюции. Для нашей проблемы важно также знать и распределение температур в верхней части земной коры, которая в существенной мере влияет на растворимость многих солей.

Другим важнейшим источником энергии является Солнце. Основную часть поступлений от него энергии составляет тепло, которое поступает на границу верхней атмосферы в количестве $0,032 \text{ кал/см}^2\cdot\text{с}$; 43% его достигает земной поверхности и поглощается ею; 42% возвращается в мировое пространство в виде отраженной радиации и 15% поглощается атмосферой, обуславливая ее горизонтальную циркуляцию. Тепло, поступающее от Солнца на земную поверхность, расходуется на непосредственное нагревание горных пород и на нагревание и испарение природных вод. Для последних, наряду с гравитационным полем, это основной механизм их круговорота.

Таким образом, рассмотрение энергетических основ процессов формирования химического состава подземных вод показывает, что последние зависят как от общего развития внешних и внутренних оболочек Земли, так и внутреннего строения отдельных химических элементов. Действительно, свойства химических элементов таковы, что максимально возможные пределы их содержания в природных водных растворах и вероятность соединения с другими элементами строго обусловлены их внутриатомным строением и положением в периодической системе.

В наибольших количествах в подземных водах накапливаются так называемые макрокомпоненты подземных вод. Это катионогенные металлы (Ca, Mg, Na, K, Fe) и анионогенные (S, C, Si, Cl). Стабильность и вероятные количества отдельных эле-

ментов в подземных водах обусловлены растворимостью соединений, образуемых катионогенными и анионогенными элементами. Некоторые из них Ca и Na с Cl, например могут накапливаться в количествах нескольких десятков и даже сотен граммов в литре.

Существенно большая часть химических элементов (так называемые микрокомпоненты) могут присутствовать в подземных водах в количествах, измеряемых миллиграммами, микрограммами, и даже долями микрограммов в 1 литре. Большинство из микрокомпонентов имеет бальнеологическое (Fe, As, B, Br, I, F и др.), промышленное (I, Br, B, Pb, Sr, Cs, Ge, W) и поисковое для рудных месторождений (Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Cd, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Se, W, U, Ni, Co и др.) значение (Крайнов, Швец, 1980). По своим химическим особенностям элементы объединяются в группы, соответствующие группам периодической системы.

Направление развития и скорость реализации гидрогеохимических процессов, а в итоге формирования химического состава подземных вод в существенной мере зависит и от внешних природных условий и параметров, являющихся граничными условиями их протекания. Рассмотрим их более подробно.

Геологическое развитие земной коры и его влияние на формирование массопотоков химических элементов в подземных водах. Внутреннее тепло Земли и ее гравитационное поле определяют общее развитие земной коры, которое, по существу, представляет собой совокупность тектонических процессов, объединяющих рифтогенез, перемещение литосферных плит, субдукцию, образование геосинклиналей, осадочных бассейнов, развитие тектонических структур различного порядка. Все они влияют на образование в отдельных участках и зонах земной коры подземных вод того или иного типа. Можно утверждать, что развитие тектонических процессов в пространстве и времени определяет тенденцию в формировании массопотоков подземных вод, которые в свою очередь, что будет рассмотрено в последующих главах, влияют на изменение вещества земной коры и развитие геологических процессов.

Дрейф литосферных плит приводит к их перемещению по поверхности Земли, что определяет пространственные координаты гидрогеологических систем. Рифтогенез и раздвижение литосферных плит связан с интенсивным поступлением мантийного вещества к земной поверхности. Одновременно происходит проникновение океанических вод в глубокие горизонты и возникновение рифтогенных циркуляционных систем. Процесс субдукции приводит к образованию мощнейших гидротермальных систем островных дуг и активных окраин континентов. Количественные оценки масс воды, участвующих в этих процессах приведены выше. Столкновение литосферных плит, приводящее к сучиванию вещества океанической коры и ее континентализации, также сопровождается развитием, правда менее мощным, гидротермальных систем. В пределах образующихся при этом горных сооружений широкое развитие имеют подземные воды инфильтрационного происхождения. Возникающие в процессе тектогенеза осадочные бассейны, в которых происходит накопление мощных толщ осадочных пород, служат вместилищем седиментационных подземных вод.

От типа геологических структур, их развития во времени зависит положение областей питания и разгрузки подземных вод, т.е. их динамичность и скорость перемещения. Колебательные тектонические движения положительного знака вызывают

интенсивное поступление атмосферных вод в приподнятых частях структур. Погружение вызывает отжим свободных и выделение связанных вод. С ним также связан более длительный контакт подземных вод с вмещающими породами.

Большое значение имеют тектонические разрывные нарушения и разломы, которые приводят к резкой перестройке гидродинамического режима во времени и служат путями для перераспределения масс воды между водоносными горизонтами.

Тектонические процессы, перераспределяя вещества в пространстве и времени, определяют и интенсивные параметры систем – температуру и давление, возрастающие по мере перемещения вещества в более глубокие зоны земной коры.

Тектонические процессы являются определяющими по отношению к другим геологическим процессам и физико-географическим их проявлениям. С общим геологическим развитием земной коры тесно связаны и такие процессы как вулканоматизм, гипергенез, стадийные процессы седименто- и литогенеза (мобилизация, седиментация, катагенез), метаморфизм, развитие которых во многом связано с деятельностью подземных вод.

Физико-географические факторы и биологическая деятельность. Как было уже сказано, рельеф тесным образом связан с общим геологическим развитием земной коры. Особенности рельефа во многом определяют динамичность подземных вод, от которой уже в значительной мере зависят темпы реализации процессов формирования химического состава. В горных районах большей частью образуются подземные воды с невысокой минерализацией. Высокая расчлененность рельефа в горных районах способствует созданию отдельных орографических единиц с самостоятельным гидродинамическим режимом. Велико значение рельефа в формировании химического состава подземных вод аридных областей, где в бессточных котловинах происходит разгрузка подземных вод, приводящая к интенсивному засолению.

Существенное влияние на формирование подземных вод имеет густота гидрографической сети, глубина эрозионного вреза, наличие поверхностных водоемов. Как правило, в пределах зоны избыточного и достаточного увлажнения, долины рек служат дренами подземных вод. Причем, если мелкие реки дренируют только грунтовые воды, то глубоко врезанные долины крупных рек служат региональными дренами для подземных вод глубоких водоносных горизонтов, часто высокоминерализованных. В зоне недостаточного увлажнения крупные реки в течение длительных периодов служат источником питания для подземных вод.

Еще более значительно влияние на формирование подземных вод морей и океанов. В первую очередь их акватории следует рассматривать как региональные дренажи для подземных частей континентов. Во время морских трансгрессий, обусловленных опусканием земной коры, морские воды захороняются вместе с мощными толщами осадочных отложений, давая начало подземным водам седиментационного цикла. Отмечается и подпитывание вод морскими в прибрежных районах. Этим в частности объясняется происхождение так называемых береговых терм.

Основным источником подземных вод инфильтрационного цикла являются атмосферные осадки, количество которых тесным образом связано с климатическими условиями. Климат кроме количества атмосферных осадков определяется температурным режимом земной поверхности и испаряемостью. Поскольку растворенные

соединения, находящиеся в атмосферных осадках поступают в подземные воды, то можно считать, что первым этапом формирования химического состава подземных вод является формирование химизма атмосферных осадков. Температурный режим атмосферы во многом определяет климатическую зональность земной поверхности, которая в значительной мере обуславливает характер режима ее увлажнения, следовательно и направленность процессов формирования химического состава грунтовых вод: от маломинерализованных в зоне избыточного увлажнения до минерализованных в сухой. Еще одним проявлением влияния климата на формирование состава подземных вод можно считать период снеготаяния, с которым связано интенсивное поступление химических элементов из почвенных горизонтов. Образование же самих почв связано с органической деятельностью.

На поверхности в почвенных горизонтах и в верхних частях земной коры происходит взаимодействие природных вод с живым веществом, растениями и микроорганизмами, которые образуют биосферу – оболочку Земли, где проявляется геохимическая деятельность живого вещества. Эта оболочка охватывает значительную часть гидросферы, нижнюю часть атмосферы и земную кору до глубин 3–4 км.

Суммарная масса живого вещества в биосфере сравнительно невелика, но она постоянно возобновляется и через нее проходит огромное количество воды и химических элементов. Разложение органики продуцирует значительное количество CO_2 . В результате биохимических процессов в подземные воды поступают также органические кислоты, углеводороды, соединения азота, серы, фосфора, кальция, железа и др. Главнейшей функцией процессов взаимодействия органических веществ с подземными водами является контроль геохимической среды последних – величин рН и особенно Eh.

Вещество и физические параметры системы. Важнейшим фактором, оказывающим решающее влияние на формирование химического состава подземных вод, является масса самой воды, о которой, по непонятным причинам, почему-то часто забывают. Обычно упоминают об интенсивности водообмена, скорости движения подземных вод и других показателях. Динамические показатели, конечно, важны, но не менее существенным параметром системы является масса подземных вод. Ее величина колеблется от массы воды в объеме отдельной поры, измеряемая долями грамма, до массы воды во всей подземной гидросфере составляющей для свободных вод и физически связанных, как показано выше, $0,31 \cdot 10^{24}$ г. В последнее время показано, что кинетика процессов взаимодействия воды и породы, являющиеся важнейшим этапом формирования химического состава подземных вод, во многом зависят от массы воды, участвующей в реакции (Зверев, 1993а,б, Крайнов, Рыженко, Швец, 2004).

Минеральное вещество горных пород является основным источником химических элементов, формирующих химический состав подземных вод. Особенно ярко это проявляется для подземных вод инфильтрационного и вулcano-гидротермального циклов. Да и в подземных водах седиментационного цикла большинство элементов, за исключением так называемых макрокомпонентов, переходят в жидкую фазу из водовмещающих горных пород. В связи с этим, нельзя не вспомнить мысль, высказанную еще Плинием: «вода такова, каковы породы, через которые она протекает». К

сожалению, в большинстве гидрогеологических работ химико-минералого-геохимический анализ отсутствует и проблемы формирования химического состава подземных вод решаются часто риторически. В связи с этим большое значение имеет изучение процессов взаимодействия воды и породы, которые были рассмотрены подробно ранее. В природных условиях, конечно не всегда отмечается полное соответствие химического состава подземных вод вмещающим горным породам, которое легко может быть понято, исходя из представлений конвективно-диффузионного массопереноса и, как справедливо отмечал Е.В. Пиннекер (1982), не может служить причиной игнорирования решающей роли вещественного состава пород в формировании ионно-солевого комплекса подземных вод. Вещественный химико-минералогический состав горных пород является прямой функцией таких геологических процессов как вулканизм, магматизм, гипергенез, литогенез и метаморфизм.

Источником вещества в подземных водах являются и природные газы, поступающие из атмосферы, а также генерируемые в толще земной коры, в результате вулканических и метаморфических процессов и биохимической деятельности, и органическое вещество, как живое, так и ископаемое.

Формирование химического состава подземных вод протекает в пределах природных систем, каждая из которых имеет определенные пространственные координаты, т.е. представляет собой определенный массив горных пород с находящимися в нем подземными водами, закономерностям формирования химического состава которых и посвящен этот раздел. Е.В. Посохов (1969) справедливо полагал, что пространство, определяя площадь и мощность распределения водоносного горизонта, в пределах которого происходит взаимодействие подземных вод с окружающей средой, является важным фактором формирования состава подземных вод.

Гидрогеохимические процессы приурочены не только к пространству, но и к определенному интервалу времени, который обуславливается общим геологическим развитием земной коры и связанными с ним геологическими, другими процессами. Время контролирует продолжительность взаимодействия между водой и веществом, являющимся источником химических элементов в жидкой фазе, а также определяет и возраст подземных вод.

Распределение температур в земной коре (Тепловой режим..., 1970) находится в тесной взаимосвязи с геотектоническим строением земной коры. В пределах ее изученной толщи температура подземных вод находится в интервале от -16°C до 400°C . Первые – присущи концентрированным рассолам, приуроченным к толщам многолетнемерзлых пород, вторые – к парогидротермам областей современного вулканизма. Наблюдается прямая зависимость между скоростью гидрогеохимических процессов и температурой, которая в наибольшей мере влияет на растворимость минеральных веществ и газов, кинетику реакций между ними и, конечно, фазовые состояния воды. Рост температуры с глубиной способствует переходу в свободное состояние химически связанной воды, входящей в состав многих и прежде всего глинистых минералов. Температура строго лимитирует биологические процессы, которые приурочены к определенному температурному интервалу и подавляются при ее значениях выше 75°C .

Подземные воды в земной коре постоянно находятся под влиянием гравитацион-

ного поля Земли, которое находит свое проявление, как в гидростатическом давлении жидкой фазы, обуславливающим движение жидкой фазы, так и в геостатическом давлении вышележащих и направленных стрессовых тектонических напряжениях. Прямое влияние изменения давления на гидрогеохимические процессы сравнительно невелико, так как растворимость большинства солей в зависимости от давления в пределах разумных для подземной гидросферы меняется сравнительно мало. В то же время давление определяет миграцию гравитационных подземных вод, интенсивность их водообмена, а также отжим и переход в свободное состояние физически связанных вод.

Общая схема соподчинения природных процессов и явлений, контролирующей формирование химического состава подземных вод. Из всего предыдущего четко видно, что рассмотренные факторы тесно связаны между собой и находятся в строгом соподчинении.

Ранее мы остановились на физических параметрах и веществе, участвующем в гидрогеохимических процессах, которые, несмотря на их разнообразие в различных термодинамических условиях, могут быть объяснены взаимодействием подземных вод с минеральным веществом горных пород, природными газами и органическим веществом. Все названные процессы взаимодействия протекают в условиях подвижной жидкой фазы, и как это будет показано далее, могут быть описаны уравнениями неравновесной термодинамики; в частности конвективно-диффузионного массопереноса. Особо подчеркнем, что большинство параметров, используемых в этом или подобных уравнениях, строго индивидуально для отдельного химического элемента.

Таким образом, в итоге мы возвращаемся к внутреннему строению вещества, которое в начале этой главы было рассмотрено, как один из главных факторов формирования химического состава подземных вод. Следовательно, можно заключить, что содержание химических элементов в подземных водах, обуславливается двумя полярными группами процессов и явлений, одна из которых внутреннее строение вещества и определяемые им термодинамические и кинетические параметры и константы, контролирующие физико-химические процессы, другая – развитие земной коры в пространстве и времени, с которыми связаны геологические процессы, обуславливающие образование и эволюцию минерального вещества, природных газов, органического вещества и собственно подземных вод, а также миграцию последних.

В общем виде геохимическая история химического элемента в подземных водах подчиняется строгим физико-химическим законам и может быть описана системой уравнений неравновесной термодинамики. С геохимической точки зрения, как отмечает С.И. Смирнов (1979, 1983), определяющим среди них является уравнение конвективно-диффузионного массопереноса. Оно достаточно полно описывает геохимическую историю элементов в подземных водах и может быть записано в следующем виде:

$$(\partial C / \partial t) - \text{div}(cv) = \text{div}(D \cdot \text{grad } C) + K_1 + K_2 + \dots ; \quad D = D_0 + \alpha v^{\beta}, \quad (5-1)$$

в котором учтены все действующие силы и механизмы миграции. Граничные условия, в которых интегрируется это уравнение в реальных гидрогеологических

структурах или бассейнах представляют собой геолого-тектонические этапы их развития и совокупность природных параметров, контролирующих условия нахождения и скорости движения подземных вод.

Химический состав подземных вод в пределах конкретных геолого-тектонических и ландшафтно-климатических условиях определяется, как это следует из приведенного выше уравнения, двумя важнейшими физико-химическими процессами: взаимодействием мигрирующих природных водных растворов с веществом горных пород, являющимся основным источником компонентов, и массопереносом перешедшего в раствор вещества в подземных водах.

Результаты оценки степени неравновесности, подземных вод по отношению к породообразующим минералам, выполненная ранее (Зверев, 1983, 1993а) четко показывают, что атмосферные осадки и подземные воды зоны активного водообмена неравновесны практически со всеми породообразующими минералами, за исключением гибbsiteа и каолинита т.е. в подобных гидрогеологических условиях в жидкую фазу могут переходить практически все химические элементы. По мере перехода к подземным водам более замедленного водообмена и увеличения времени взаимодействия воды и породы происходит снижение степени неравновесности между ними и все большее число минералов становятся равновесными с жидкой фазой. Степень равновесия, зависит от изменений геохимических показателей среды, биохимических процессов, растворенных газов и других факторов. В табл. 5-1 приведены наиболее характерные реакции взаимодействия воды и породы, четко показывающие переход химических элементов из твердой в жидкую фазу.

Таким образом, несомненно, что минеральное вещество горных пород земной коры является важнейшим источником химических элементов, формирующих химический состав подземных вод. Общая схема взаимоотношения наиболее распространенных в подземных водах химических элементов с минералами приведена в табл. 5-2. Более подробно остановимся на элементах, формирующих макрокомпонентный состав подземных вод.

Наиболее распространенным щелочным металлом в подземных водах является натрий. Особенно много его содержится в высокоминерализованных подземных

Таблица 5-1

Характерные реакции растворения породообразующих минералов

Минерал	Реакция
Кальцит	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
Галит	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
Кварц	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$
Лейцит	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$
Микроклин	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$
Мусковит	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$
Хлорит	$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + 6\text{H}_2\text{O}$
Флогопит	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$

Таблица 5-2

Источники наиболее распространенных химических элементов в подземных водах

Химический элемент	Преобладающее состояние	Минералы	Другие факторы
Si	$H_4SiO_4^0$	Все силикаты и алюмосиликаты	
Al	$Al(OH)_3$	Все алюмосиликаты	
Na	Na^+	Альбит, нефелин, анальцит, галит, мирабилит, тенартид	Седиментационные воды
K	K^+	Ортоклаз, микроклин, мусковит, биотит, иллит, сильвин	
Ca	Ca^{2+}	Кальцит, арагонит, доломит, гипс, ангидрит, анортит, диопсид, эпидот, авгит, актинолит, ломонтит, волластонит	
Mg	Mg^{2+}	Доломит, магнезит, форстерит, серпентин, хлорит, антофиллит, тальк, брусит	
Fe	Fe^{2+}	Пирит, марказит, сидерит, фаялит, аннит, пеннин, геденбергит, гиперстен, магнетит	
Mn	Mn^{2+}	Родохрозит, родонит	
Cl	Cl^-	Галит	
S	SO_4^{2-}	Сульфиды, гипс, ангидрит	Вулканич. эксгальциации, седиментационные воды
C	HCO_3^-	Кальцит, доломит, сидерит	Атмосферный CO_2
F	F^-	Флюорит, фторапатит, фторфлогопит	Вулканические эксгальциации
N	NO_2^-	Селитра	Растворение атм. CO_2 , биохимические процессы
P	PO_4^{3-}	Апатит	Биохимические процессы
Br	Br^-		Седиментационные воды
Sr	Sr^{2+}	Целестин, стронцианит	

рассолах. Первичным источником натрия в земной коре являются магматические и вулканогенно-осадочные породы. Он входит в состав многих силикатов. В основном это альбит и производные от него олигоклаз, андезит и т.п. В осадочных породах основным натрийсодержащим минералом является галит. Кроме того, значительные количества натрия аккумулированы в седиментационных водах, образующихся при захоронении морских осадков.

Калий поступает в подземные воды при их взаимодействии с кислыми изверженными породами, в состав которых входят калийсодержащие минералы ортоклаз, микроклин, флогопит и мусковит. Важнейшая особенность калия – способность входить в состав гидрослюдястых минералов, в результате чего он легко выводится из раствора при погружении осадка в седиментационных бассейнах.

Очень широко распространен в подземных водах кальций, который поступает в них из многих породообразующих минералов, в первую очередь анортита, и многочислен-

ных его производных в ряду плагиоклаза (лабрадор, андезин и др.), а также пироксенов (диопсид, авгит и др.), амфиболов (эпидот, актинолит, тремолит) и других силикатов (волластонит). В осадочных породах важнейшим источником кальция является кальцит – основной минерал известняков, мергелей, мела, а также доломит. Существенным, а иногда и главнейшим источником кальция являются гипсы и ангидриты.

Магний поступает в подземные воды в результате выщелачивания его из силикатов, среди которых в первую очередь следует отметить магнезиальный оливин и продукт его гидратации – серпентин. Другими магнийсодержащими минералами являются хлорит, амфиболы, антофиллит, тальк. В осадочных породах важнейшим источником магния являются его карбонаты – доломит и магнезит.

Источником кремния в подземных водах являются многочисленные силикатные минералы, при взаимодействии которых с водой в жидкую фазу переходит значительные количества кремния в форме $H_4SiO_4^0$. Какая-то очень малая часть кремния поступает в подземные воды при растворении кварца и его модификаций.

Если катионы и кремний поступают в подземные воды только в результате их взаимодействия с горными породами, то источников анионов, содержащихся в подземных водах, намного больше. Значительную роль играет растворение вулканических (HCl , H_2S) и атмосферных газов. Вулканические газы, по-видимому, являются первичным источником анионов в природных водах, образуясь при дегазации мантии.

Наиболее интенсивное поступление хлора в подземную гидросферу отмечается в настоящее время в вулканических районах. В магматических породах его содержание невелико, так как он не входит в состав породообразующих минералов, являясь лишь примесью. Поэтому из подобных пород в жидкую фазу переходят незначительные его количества. Важнейшим источником хлора в подземных водах являются осадочные породы, где галит образует скопления в виде соляных залежей и может находиться в рассеянном состоянии, а также явиться главнейшей частью седиментационных растворов.

Основными серусодержащими минералами в изверженных породах являются сульфиды. В осадочных породах наряду с ними большое значение приобретают и сульфатные минералы – гипс и ангидрит. Значительные количества серы поступают в подземные воды при разрушении органических соединений. Существенную роль играет также сера, выделяемая при вулканических извержениях, а в последнее время в результате техногенеза, что явилось одной из важнейших причин возникновения кислотных дождей.

Основным источником поступления углекислоты в подземные воды, как уже сказано выше, является атмосферный CO_2 . Большое значение в ее образовании имеют превращения в почвенных горизонтах. Растворение углекислоты в подземных водах происходит по хорошо известной схеме:



Эта реакция, с одной стороны, приводит к накоплению HCO_3^- в жидкой фазе, а с другой – к увеличению концентрации ионов H^+ . В результате антропогенной деятельности за последние 100 лет парциальное давление CO_2 в атмосфере возросло примерно в 2 раза, что несомненно имеет большие геологические последствия.

Механизм массопереноса вещества в подземных водах

Важнейшей проблемой формирования химического состава подземных вод является механизм и закономерности перераспределения растворенного вещества в подземной гидросфере, т.е. конвективно-диффузионный массоперенос, общее уравнение которого (5-1) приведено выше.

Перемещение поступающих в подземные воды химических элементов и находящихся в них в виде ионов, ионных пар, ассоциаций, комплексов осуществляется в результате двух взаимосвязанных процессов: конвекции и диффузии. В общем виде оно описывается уравнением конвективной диффузии, согласно которому поток вещества имеет вид

$$I = I_{\text{конв}} + I_{\text{диф}}.$$

Конвекция – это перенос частиц растворенного вещества в жидкости в процессе ее движения. Конвективный поток вещества $I_{\text{конв}} = v \cdot C$, где v – действительная скорость движения жидкости, C – концентрация вещества. В наиболее простой форме конвективный массоперенос сводится к схеме поршневого вытеснения.

Молекулярная диффузия в подземных водах, находящихся в толще водовмещающих пород, происходит так же как и в свободной среде, т.е. процесс переноса вещества в системе обуславливается тепловым движением частиц. Однако неоднородность внутри системы и воздействие внешних полей приводит к возникновению направленных диффузионных потоков. Наиболее интенсивно диффузия происходит в начальный момент существования системы. В дальнейшем по мере уменьшения градиента концентрации она протекает медленнее.

Диффузионный поток пропорционален градиентам концентрации, температуры и давления и представляет собой сумму потоков концентрационной, термо- и бародиффузии. С.И. Смирнов (1974) показал, что поток концентрационной диффузии более чем на порядок превышает по абсолютной величине баро- и термодиффузионные потоки. 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:

$$I_{\text{диф}} = -D_C \text{ grad} C,$$

где D – коэффициент диффузии, а C – концентрация определенного вещества. Значения коэффициентов диффузии наиболее распространенных соединений в среднем сравнительно близки, находясь в пределах одного порядка, составляя $n \cdot 10^{-5}$ см²/с. При изучении диффузии в пористой породе, в которой распространяются находящиеся в подземных водах химические элементы, используют эффективный коэффициент диффузии, который примерно на порядок ниже коэффициентов молекулярной диффузии.

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, общий вид которого приведен выше. Его решение возможно лишь для определенных начальных и граничных условий.

Например, для случая выщелачивания неограниченной поверхности пласта соли дифференциальное уравнение конвективно-диффузионного массопереноса при одномерной фильтрации и установившемся во времени потоке диффузии нормального к поверхности выщелачивания, имеет вид:

$$D (\partial^2 C / \partial y^2) - v (\partial C / \partial x) = 0.$$

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 пористой среде, в отличие от этого случая, вследствие хаотического строения порового пространства и неоднородности внутриворонковых полей скорости происходит рассеяние растворенного вещества. Фактически этот процесс в природных условиях и представляет собой формирование химического состава подземных вод.

Большое значение для изучения процессов формирования химического состава подземных вод имеет проблема преобладания того или иного механизма массопереноса химических элементов в отдельных гидрогеологических бассейнах или этажах и зонах. Для определения соотношения между конвективным и диффузионным потоками рассматривается отношение

$$I_{\text{конв}} / I_{\text{диф}} = v \cdot L / D_c,$$

где L – характерный линейный размер, в пределах которого происходит изменение концентрации рассматриваемого элемента. На значения этого соотношения в природных условиях влияют следующие факторы. Действительная скорость движения воды и эффективный коэффициент молекулярной диффузии для типичных геологических структур могут быть определены более или менее точно. Поэтому основное значение имеет выбор параметра L – характерного размера или расстояния, в пределах которого происходит изменение концентрации того или иного соединения. В реальных условиях (Коллинз, 1964) он может изменяться в исключительно широких пределах – от долей сантиметра в случае перераспределения находящегося в растворе химических элементов в межпоровом пространстве от одной частицы к другой, до многих километров при их переносе в подземных водах артезианских бассейнов от областей питания к участкам разгрузки. За максимальный линейный размер в пределах которого целесообразно определять доминирующий тип массопереноса, следует принять расстояние, в границах которого может происходить изменение концентрации под влиянием диффузии за время, прошедшее с начала существования данной геологической структуры или геологического бассейна, т.е. мощностью диффузионной зоны. Минимальным линейным размером, в пределах которого реально возможно изучение перемещение вещества в жидкой фазе, является диаметр частиц или расстояние между двумя соседними частицами.

На количественных моделях (Зверев, 1982) показано, что массоперенос вещества в пределах геологических структур, соизмеримых по размерам с мощностью диффузионной зоны, способной возникнуть за время их существования, и находящихся в зонах активного, сравнительно активного и замедленного водообмена, осуществляется в результате конвекции, которая полностью определяет перемещение химических элементов. Лишь в зоне весьма замедленного водообмена конвекция и диффузия становятся соизмеримыми. Таким образом, в пределах водоносных горизонтов, сложенных сравнительно проницаемыми разностями пород, в которых при существующих градиентах скорость движения подземных вод превышает 10^{-7} см/с, перераспределение вещества происходит в результате конвективного массопереноса. В то же время подобные скорости не могут иметь места в пределах мощных толщ глинистых пород, в которых уже на глубине 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. И.А. Брилинг (1984) экспериментально показала, что в глинистых породах при скоростях фильтрации больше 10^{-6} см/с конвективный массоперенос развит в большей степени, чем диффузия. Наиболее вероятно подобный процесс имеет место в местах перетока вод через ослабленные глинистые водоупоры.

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

Рассмотренные положения относятся к массопереносу химических элементов, находящихся в жидкой фазе, как в направлении движения подземных вод, так и в направлении, нормальном к вектору скорости подземных вод.

Если рассматривать перенос вещества в одномерном потоке при наличии градиента концентрации как по направлению фильтрации, так и перпендикулярно к нему, то интенсивность потока поперечной конвекции будет меньше, чем продольной. Это вытекает из соотношения между коэффициентами продольной и поперечной диффузии. В областях малых скоростей D_L и D_T будут весьма близки. При высоких скоростях движения воды D_L может превышать D_T в 100 раз и больше. Т.К. Перкинс и О.К. Джонсон (Perckins, Johnston, 1963) показали, что при $I_{\text{конв}} / I_{\text{диф}} < 1$ поперечная конвективная диффузия контролируется в основном молекулярной, а при > 100 – конвективной.

С.И. Смирнов (1979), рассматривая общую схему перераспределения химических элементов в верхних частях разреза земной коры ниже зоны активного водообмена, отмечает, что вертикальное движение находящихся в растворе компонентов полностью определяется молекулярной диффузией. Однако наличие мощной однородной среды в реальных природных условиях, видимо, невозможно. Действительности больше отвечает схема, по которой верхнюю часть земной коры следует рассматривать как постоянное чередование хорошо проницаемых водоносных комплексов и слабопроницаемых глинистых пластов. Для подобной модели В.М. Шестаковым (Бочеввер и другие, 1969) разработана схема движения подземных вод, согласно которой миграция химических элементов происходит по более проницаемым пластам

путем конвективного массопереноса, распространяясь в слабопроницаемых слоях в результате поперечной диффузии с коэффициентом, равным коэффициенту поперечной фильтрационной диффузии.

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

Таким образом, массоперенос каждого химического элемента следует рассматривать в отдельности, четко выделяя конкретные геологические объекты или системы, находящиеся в определенных гидродинамических условиях. При этом следует исходить из фактического времени существования условий, необходимых для возникновения диффузионного или конвективного потоков какого-либо растворенного в подземных водах вещества.

Глобальные массопотоки

Массопоток природных вод, осуществляемый под влиянием гравитационного поля Земли и теплового воздействия Солнца и количественно оцененный выше, протекает в ходе эволюции земной коры постоянно с момента разделения вещества на атмосферу, гидросферу и литосферу. Вместе с природными водами мигрируют находящиеся в растворе химические элементы, входящие в состав как породообразующих (K, Na, Ca, Mg, Si, Al), так и рудных (Fe, Zn, Mn, Cu, Pb и др.) минералов.

Массопоток химических элементов в подземных водах для каждого конкретного региона или континентов в целом определяется формулой:

$$q_{\text{пхм}} = C_n \cdot q_{\text{пм}},$$

где $q_{\text{пхм}}$ – подземный массопоток химического элемента, г/с; C_n – средняя концентрация этого элемента, г/л и $q_{\text{пм}}$ – собственно массопоток подземных вод, а модуль массопотока

$$M_{\text{пхм}} = (q_{\text{пхм}} / F) = C_n \cdot M_{\text{пм}},$$

где $M_{\text{пхм}}$ – модуль подземного массопотока химического элемента, г/с·км²; F – анализируемая площадь, км² и $M_{\text{пм}}$ – модуль массопотока подземных вод, г/с·км².

Чтобы перейти к оценке массопотоков химических элементов, помимо данных о потоках собственно природных вод, таким образом необходимы сведения о содер-

жании в них отдельных химических элементов. Средний химический состав атмосферных осадков взят по данным Р. Гаррелса и Ф. Маккензи (1971), речных вод по Ливингстону (Livingstone, 1963), подземных вод зоны активного водообмена по С.Л. Шварцеву (1979) и океанов по Э.Д. Гольдбергу (1963). Последний использован для оценки массопотоков химических элементов, вовлекаемых в литогенетический круговорот (табл. 5-3). С достаточной уверенностью можно считать, что химический состав иловых вод современных осадков и поровых вод осадочных отложений вне зоны влияния галогенных формаций близок к составу океанической воды.

В гидротермальных циркуляционных системах срединно-океанических хребтов нисходящая составляющая конвективной ячейки представляет собой океаническую воду. Более сложно оценить химический состав восходящей составляющей. Экспериментальные исследования процессов взаимодействия морской воды с базальтами при высоких температурах показали, что в их результате происходит глубокое изменение твердой фазы, сопровождающееся выносом значительных количеств многих химических элементов. Необходимо также иметь в виду, что часть воды (0,1% общего потока) расходуется на гидратацию базальтов, что, в конечном итоге, будет приводить к некоторому увеличению минерализации и содержанию отдельных компонентов в восходящем потоке воды. Как показал В.В. Курносков (1986), значительная часть выщелоченных элементов затем переходит в твердую фазу, образуя жилы и т.п., а часть с восходящим звеном конвективной ячейки поступает в океан. Последнее достаточно ориентировочно, можно оценить по балансовым данным, учитывающих накопление таких элементов как SiO_2 , Fe, Al, Mn в современных осадках и поступление их в океан с поверхностным стоком.

Еще более сложно формирование химического состава подземных вод гидротермальных систем островных дуг и активных окраин континентов, связанных с зонами субдукции – подвижки литосферных плит под континентальную кору. В самом приближенном виде формирование водной массы этих гидротерм можно объяснить тремя основными источниками:

1. Освобождающимися в условиях повышающихся температур и давлений физически связанными водами I осадочного слоя океанической коры.
2. Освобождающимися в условиях повышающихся температур и давлений физически и

Таблица 5-3

Средний химический состав основных типов природных вод, мг/л

Химический компонент	Атмосферные осадки	Речные воды	Подземные воды зоны интенсивного водообмена		Океанические воды	Гидротермы	
			Гумидной зоны	Среднее		Океанических рифтов	Островных дуг
K^+	0,30	2,3	1,94	4,59	380	–	180
Na^+	1,98	6,3	13,9	45,5	10500	–	2700
Ca^{2+}	0,09	15,0	26,1	43,9	400	–	230
Mg^{2+}	0,27	4,1	8,37	18,6	1350	–	130
Cl^-	3,79	7,8	8,30	47,0	19000	–	5300
SO_4^{2-}	0,58	11,2	11,9	75,1	2655	–	1200
HCO_3^-	0,12	58,4	132,0	174,0	139	–	300
SiO_2	–	13,1	15,3	17,4	6,4	–	380

химически связанными водами II и III вулканогенно-осадочного слоев океанической коры.

3. Инфильтрационными подземными водами глубокой циркуляции.

Химический состав первых двух типов можно идентифицировать с океаническими водами. Относительно физически связанных вод осадочных толщ – это несомненно, а в отношении химически связанных вод приходится допускать, что в процессе гидратации базальтов солевая масса аккумулируется в остаточной свободной жидкой фазе, имеющей более высокую минерализацию и концентрацию компонентов, и при дегидратации горных пород ее состав вновь приближается к первоначальному. Подобным процессом можно, по-видимому, объяснить формирование гидротерм типа «Арима» в Японии, имеющих минерализацию до 70 г/л, т.е. примерно в два раза выше океанической воды.

За начальный химический состав нисходящей ветви глубокой циркуляции инфильтрационных вод принят состав подземных вод зоны активного водообмена. Для ориентировочных балансовых расчетов, понимая большую условность этого, допускаем, что исходная масса жидкой фазы гидротерм островных дуг и активных окраин континентов образуется в результате смешения в той или иной пропорции рассмотренных выше составляющих. В формировании гидротерм большое значение имеют также процессы взаимодействия воды и породы, в результате которых в жидкой фазе накапливаются значительные количества химических элементов. Однако, оценить эти значения количественно в настоящее время не представляется возможным. Пока мы можем с уверенностью говорить о двух основных составляющих гидротерм: освобождающихся связанных водах седиментационных бассейнов, химический состав которых близок к океанической воде, и маломинерализованных водах инфильтрационного происхождения.

Гидрохимический баланс континентальных массопотоков складывается из атмосферной, подземной и собственно поверхностной составляющих, основная из них – подземный вынос, который осуществляется как в реки, так и непосредственно в морские акватории через береговую линию. Небольшая часть приходится на атмосферные осадки и остальное на собственно поверхностную составляющую. Глобальный гидрогеохимический баланс учитывает и химические элементы, поступающие с подземными водами в бессточные бассейны, где в результате активного испарения реализуются процессы континентального засоления, интенсивность которых оценивается отрицательными значениями баланса отдельных элементов (табл. 5-4).

В общем виде уравнение гидрохимического баланса может быть представлено в следующем виде:

$$Q_{\Sigma u} = Q_{\text{подз.}} + Q_{\text{пов.}} + Q_{\text{атм.}} - Q_{\text{ак.}},$$

где $Q_{\Sigma u}$ – полный ионный сток,

$Q_{\text{подз.}}$ – подземный ионный сток,

$Q_{\text{атм.}}$ – атмосферная составляющая ионного стока,

$Q_{\text{пов.}}$ – ионный сток поверхностного происхождения,

$Q_{\text{ак.}}$ – аккумуляция солей в поверхностных горизонтах бессточных районов

(Зверев, 1982).

Таблица 5-4
Массопотоки химических элементов в основных типах природных вод, 10¹⁴ г/год

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃	SiO ₂	Суммарный вынос	Масса воды
Климатический цикл континенты	С атмосферными осадками	0,35	2,36	0,11	0,32	4,51	0,14	-	8,48	119×10 ¹⁸
	С поверхностным стоком									
	атмосферная составляющая	0,13	0,88	0,04	0,12	1,69	0,05	-	3,16	44,7×10 ¹⁸
	подземная составляющая	0,15	1,1	2,06	0,66	0,65	10,43	1,21	17,20	7,9×10 ¹⁸
В с е г о	собственно поверхностный сток	0,74	0,84	4,6	1,05	1,14	3,82	4,65	32,46	36,8×10 ¹⁸
		1,02	2,82	6,70	1,83	3,48	5,01	5,86	52,82	44,7×10 ¹⁸
	0,1	1,0	0,96	0,41	1,03	1,65	3,83	0,38	9,36	2,2×10 ¹⁸
	-0,073	-0,703	-0,563	-0,240	-0,826	-1,341	-1,366	-0,106	-5,218	0,41×10 ¹⁸
Лито-генетический цикл	Подземный сток областей внутреннего стока	0,019	0,535	0,02	0,069	0,135	0,007	0,0003	1,7543	5,1×10 ¹⁵
	Поглощение воды в процессе осадкообразования	-	-	-	-	-	-	-	-	2,37×10 ¹⁵
Геологический цикл	Выделение воды в процессе катагенеза	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Зоны спрединга срединно-океанических хребтов									
	Нисходящий поток	0,68	18,9	0,72	2,43	34,2	4,38	0,25	61,57	0,18×10 ¹⁸
	Восходящий поток	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18×10 ¹⁸
	Гидратация основных пород океанической коры	-	-	-	-	-	-	-	-	0,39×10 ¹⁵
	Зоны островных дуг и активных окраин континентов									
Геологический цикл	Дегидратация основных пород	-	-	-	-	-	-	-	-	0,39×10 ¹⁵
	Дегидратация осадочных пород	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42×10 ¹⁵
	Дегидратация океанической коры	0,003	0,085	0,003	0,011	0,154	0,021	0,001	0,284	0,81×10 ¹⁵
	Инфиль-трационная составляющая	0,0001	0,0004	0,0008	0,0003	0,0003	0,0004	0,042	0,044	3,19×10 ¹⁵
	Суммарный гидротермальный поток	0,0031	0,0854	0,0038	0,0113	0,1543	0,0214	0,043	0,065	4×10 ¹⁵
	Гидротермальная разгрузка	0,007	0,108	0,009	0,005	0,214	0,047	0,012	0,417	4×10 ¹⁵

Примечания. Масса подземных вод, разгружающихся в моря и океаны через береговую линию взята по И.С. Зекцеру, Р.Г. Джамалову и А.В. Месхетели (1984)

Подземный ионный сток представляет собой количество мигрирующих в растворенном состоянии химических элементов и соединений с гравитационными подземными водами, заключенными в горных породах верхней части земной коры, от областей питания к местам дренирования.

Атмосферная составляющая – это количество химических элементов или соединений, содержащихся в массе воды, участвующей в стоке и имеющих концентрацию, равную среднему их содержанию в атмосферных осадках соответствующего бассейна.

Ионный сток поверхностного происхождения – это разность между полным ионным стоком и другими его составляющими. Фактически он является склоновым и почвенным стоком, состав которого формируется в результате вымывания талыми и ливневыми водами солей из почвенных горизонтов, действия разнообразных химических процессов, а также промышленно-хозяйственной деятельности человека. Определенную роль в ионном стоке поверхностного происхождения имеет также процесс выщелачивания взвешенного и влекомого материала во время его транспортировки в реках, что особенно проявляется в период паводка и в горных районах.

В засушливых районах, лишенных поверхностного стока, широко развиты процессы засоления почв, связанные с аккумуляцией солей при испарении разгружающихся в местных депрессиях грунтовых вод. Поскольку этот процесс приводит к удалению части солей из общего стока, то характеризующая его величина в общем балансовом уравнении имеет отрицательное значение.

Общий сток растворенных веществ в океаны и внутренние моря составляет $62,18 \cdot 10^{14}$ г/год. На долю подземного стока из них приходится 27,8% ($17,20 \cdot 10^{14}$ г/год) через речную сеть и 15% ($9,36 \cdot 10^{14}$ г/год) непосредственно в акватории через береговую линию, 5,1% ($3,16 \cdot 10^{14}$ г/год) на долю атмосферных осадков и 52,1% ($32,46 \cdot 10^{14}$ г/год) на долю собственно поверхностного стока.

Если сравнить отдельные составляющие массопотоков химических элементов с аналогичными для водного стока, то соотношение между ними окажется другим. Основная масса воды (78%) расходуется в результате поверхностного стока и лишь 22% приходится на подземный сток.

Масса растворимых солей, вовлекаемых в литогенетический круговорот ($1,76 \cdot 10^{14}$ г/год), более чем на порядок меньше перераспределения аналогичных с поверхностными водами. И, наконец, на два порядка меньше массы солей, участвующих в геологическом круговороте.

Сравнение соотношения между массами воды и растворимых солей, вовлекаемых в отдельные ветви круговорота, показывают, что, если первая изменяется в пределах 5 порядков, то вторая – только двух (табл. 5-5).

Необходимо также иметь в виду, что геологический круговорот осложняется двумя имеющими огромное геологическое значение ветвями гидротерм: срединно-океанических хребтов и островных дуг и активных окраин континентов. Масса солей, вовлекаемая гидротермами срединно-океанических хребтов, очень близка поверхностному массопотоку. Они отличаются тем, что гидротермами вовлекаются в круговорот морская вода, уже первоначально содержащая значительные количества химических элементов, а поверхностный и подземный массопотоки формируются в результате взаимодействия между водой и породой. Масса солей, участвующая в

Таблица 5-5

Соотношение между массопотоками воды и химических элементов различных циклов круговорота природных вод

Циклы круговорота	Природные воды	Соотношение масс*	
		Природных вод	Химических элементов
Климатический	Поверхностные	1	1
Гидрогеологический	Свободные подземные воды	10^{-1}	1
Литогенетический	Подземные физически связанные воды (поглощение и выделение)	10^{-4}	10^{-1}
Геологический	Подземные химически связанные воды (гидратация и дегидротация)	10^{-5}	10^{-2}
Гидротермальный	Гидротермы срединно-океанических хребтов	10^{-2}	1
	Гидротермы островных дуг и активных окраин континентов	10^{-4}	10^{-2}

*Примечание:** Массы природных вод и химических элементов, переносимых поверхностными водами, приняты за единицу

переносе гидротермами островных дуг и активных окраин континентов невелика и соизмерима с аналогичным массопотоком геологического цикла.

Основной особенностью гидротермальных потоков вещества является то, что они вовлекают в миграцию тяжелые металлы и другие химические элементы, образующие при благоприятных условиях месторождения полезных ископаемых. Последние могут формироваться и в результате деятельности других типов массопотоков природных вод. Так образование стратиформных месторождений в основном связано с восходящей ветвью литологического цикла круговорота подземных вод.

Региональный массоперенос

Глобальные массопотоки химических элементов в подземной гидросфере, как было показано выше, включают гидрогеохимический, литогенетический, геологический и гидротермальные циклы. Переходя на более низкий уровень литосферы, хорошо видно, что для отдельных хотя и достаточно больших регионов решающее значение в переносе химических элементов имеет лишь гидрогеологический цикл, в то время как остальные захватывают этот регион какой-либо своей ветвью, учет которой в пределах сравнительно ограниченной территории не представляется возможным. Меняются и региональные задачи – от глобальных проблем переходят к решению более частных задач, ограниченных государственными, административными или бассейновыми границами.

Подобные исследования, рассматривающие массоперенос химических элементов в природных водах, включая подземные, поверхностные и атмосферные осадки, была выполнена на территории бывшего СССР (Миграция..., 1974), так и в более крупном масштабе для отдельных частей его Европейской части (Зверев, 1982; Зверев и другие, 1994). Помимо валовой оценки массопотоков в пределах изучавшихся территорий, она включала мелко- и средне- масштабное картирование модулей вы-

носа отдельных элементов и суммы растворенных солей, а также исследование гидрогеохимических балансов соответствующих территорий.

Эти результаты и послужили основой для рассмотрения особенностей массопереноса химических элементов на региональном уровне и выявления основных закономерностей, обуславливающих изменчивость массопотоков химических элементов в подземных водах.

Важнейшим показателем определяющим массопотоки природных вод и растворенных в них химических элементов является общая природная зональность, заключающаяся в последовательной смене климатических зон и связанная с этим многообразием ландшафтов. С одним из основных показателей климатических особенностей местности – количеством атмосферных осадков тесно связана величина массопереноса собственно подземных вод, которая имеет также довольно четкие изменения на территории Восточной Европы.

Помимо величины массопотока подземных вод климатическая зональность обуславливает и связанные с ней общую минерализацию грунтовых вод, которые для верхней гидродинамической зоны изменяется обратно пропорционально массе воды, участвующей в переносе.

В целом для территории Восточной Европы, Западной Сибири, Казахстана и Средней Азии устанавливается довольно четко связь величин подземного массопотока химических элементов с ландшафтной зональностью, которая прослеживается как для равнинных, так и для горных ландшафтов. Минимальное значение массопотоков характерны для областей распространения тундрового ландшафта, далее на юг по мере смены ландшафтных зон средняя величина подземного массопотока увеличивается, достигая минимума в равнинных и горных субтропических ландшафтах (табл. 5-6).

Огромное значение в изменчивости массопотоков химических элементов в подземных водах имеют геоструктурные особенности территории – важнейшего природного фактора, определяющего их значения.

Наименьшими значениями модулей подземных массопотоков химических элементов характеризуются территории щитов, среднее значение которых составляет $0,107 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. Для отдельных структур значения его колеблются в сравнительно больших пределах, определяемых уже названными выше климатическими, ландшафтными и другими факторами (табл. 5-7).

В пределах платформ модули подземного массопотока химических элементов сравнительно мало изменчивы и близки средневзвешенному – $0,492 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. В первую очередь это объясняется значительными размерами большого числа платформ, достигающих нескольких миллионов квадратных километров и охватывающих ряд климатических и ландшафтных зон. Таким образом, несмотря на значительную изменчивость модулей подземного массопереноса химических элементов в пределах большого числа плит, при осреднении его по подземному водному массопотоку получаются довольно близкие значения.

Значительно больший разброс значений модуля подземного массопотока химических элементов отмечается для горно-складчатых областей. Это объясняется тем, что отдельные, сравнительно небольшие структуры находятся в различных климатических зонах и нередко поэтому разновозрастные структуры обладают резко различными модулями.

Таблица 5-6

Массопотоки химических элементов в подземных водах различных ландшафтных зон Восточной Европы, Сибири, Казахстана и Средней Азии

Ландшафтная зона	Площадь 10 ³ км ²	Водный мас- сопоток км ³	Модуль водного подземного мас- сопотока л/с км ² -	Массопо- токи хими- ческих эле- ментов в под- земных водах 10 ¹² г/год	Модуль подзем- ного массопото- ка химических элементов г/с км ²
Тундра	2816	102,5	1,15	12,893	0,144
Тайга	3592,2	196,19	1,73	44,120	0,389
Лес	2939	167,22	1,80	40,807	0,441
Степь	2887	71,19	0,80	42,183	0,472
Пустыня	2744	28,8	0,33	45,408	0,525
Субтропики	74,4	13,3	5,83	4,620	2,03
Горно-тундровая	1243,8	54,1	1,38	4,287	0,109
Горно-таежная	2206,4	172,95	2,48	22,042	0,317
Горно-лесолуговая	1616,1	151,08	2,96	33,035	0,649
Горно-субтропико- пустынная	548,1	73,5	4,25	31,126	1,80

Тем не менее вычисление средне взвешенных по массопотоку модулей подземного химического массопотока для разновозрастных структур (табл. 5-8) показало, что прослеживается достаточно тесная связь между возрастом складчатости и модулем подземного химического массопотока. Естественно, что наименьшими значениями обладают наиболее древние платформы, а для более молодых наблюдается постепенное их увеличение. Особое место занимают кайнозойские структуры, в пределах которых подземный химический массопоток имеет максимальные значения.

Почти повсеместно модули подземных химических массопотоков возрастают с увеличением абсолютных отметок местности. Эта закономерность устанавливается не только в горных областях (Кавказ, Алтай), но и на равнинных возвышенностях. В пределах горных сооружений, ориентированных нормально к преобладающим направлениям влажных воздушных масс, наблюдается разная асимметрия в распространении модулей подземного химического массопотока. Максимальные его значения наблюдаются на склонах с наибольшей нормой атмосферных осадков (Урал, Сихоте-Алинь, Камчатка). В среднем, в пределах Восточной Европы, Сибири, Дальнего Востока, Казахстана и Средней Азии модуль подземного химического массопотока в пределах равнин составляет 0,402 г/с·км², а горных сооружений – 0,515 г/с·км².

На величине подземного химического массопереноса отрицательно сказывается распространение многолетнемерзлых пород, которые препятствуют формированию водного массопотока. Как правило, в районах развития многолетней мерзлоты величина подземного химического массопереноса незначительна и намного ниже, чем в разновозрастных тектонических структурах в районах ее отсутствия. Так, для районов лишенных многолетнемерзлых пород, модуль подземного химического массопотока составляет 0,685 г/с·км², а в районах ее распространения почти в два раза меньше.

На примере региональных структур начинает проявляться и влияние литологи-

Таблица 5-7
Вынос химических элементов подземными водами в различных тектонических структурах Восточной Европы, Сибири, Казахстана, Средней Азии и Дальнего Востока

Структуры	Площадь 10 ³ км ²	Водный подземный массопоток км ³	Массопоток химических элементов в подземных водах, 10 ³ -т/год	Вынос химических элементов подземными водами, г/с-км ²
Щиты	Балтийский	314,0	0,545	0,055
	Украинский	143,8	0,674	0,149
	Анабарский	105,0	2,2	0,036
	Алданский	205,8	16,1	0,337
Платформы, плиты	Русская	3914,1	71,209	0,579
	Сибирская	3723,4	50,289	0,428
	Скифская	227,0	8,344	1,162
	Западно-Сибирская	2390,0	27,728	0,368
	Туранская	1482,0	24,601	0,525
Горно- складчатые области	Балтийская	1032,0	8,578	0,263
	Саяно-Алтайская	784,1	62,5	0,492
	Центрально-Казахстанская	1038,0	13,8	0,401
	Уральская	488,0	28,7	0,530
	Джунгаро-Янь-Шаньская	471,9	71,2	2,14
	Верхояно-Чукотская	1677,0	55,4	0,10
	Таймырская	198,0	5,1	0,058
	Амуро-Сихотэ-Алиньская	909,6	46,5	0,137
	Чукотская	583,2	38,5	0,126
	Альпийская	268,5	50,38	2,06
Европейской части бывшего СССР Альпийская Азиатской части бывшего СССР		92,5	1,276	0,437
	Курило-Камчатская	591,8	116,1	0,566

Таблица 5-8
Суммарный вынос химических элементов подземными водами в основных тектонических структурах Восточной Европы, Сибири, Дальнего Востока, Казахстана и Средней Азии

Структура, регион	Площадь 10^3 км^2	Подземный массопоток $\text{км}^3/\text{год}$	Массопоток ионов, 10^6 т/год						Модуль подземного химического массопотока $\text{г/с}\cdot\text{км}^2$	
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-		Σ
Щиты	768,1	35,65	0,538	0,185	0,146	2,167	0,434	0,114	3,584	0,148
Платформы, плиты	11726,5	450,15	23,299	7,397	20,175	76,820	29,327	25,163	182,170	0,492
Горноскладчатые области	8134,6	554,72	16,037	4,338	10,607	55,080	19,625	8,576	114,263	0,450
В том числе в районах развития многолетней мерзлоты	4400,2	204,85	4,289	0,577	1,509	12,346	2,098	0,730	20,492	0,147
В том числе в районах, лишенных многолетней мерзлоты	4266,4	350,07	11,748	3,761	9,098	43,634	17,527	7,846	93,771	0,698

Таблица 5-9
Массопотоки химических элементов подземными водами в пределах Центральной части Русской платформы

Основной водоносный комплекс	Площадь тыс. км ²	Массопотоки подземных вод, 10 ⁶ т/с	Удельные подземные массопотоки химических элементов, г/с·км ²						
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Суммарный
Девонский: известняки, доломиты	35,2	67,7	0,102	0,022	0,031	0,342	0,061	0,052	0,610
Четвертичный: пески, суглинки	69,4	171,1	0,118	0,035	0,021	0,509	0,037	0,012	0,732
Девонский: известняки, доломиты	16,5	38,4	0,113	0,021	0,010	0,393	0,035	0,014	0,586
То же	40,9	84,5	0,147	0,049	0,017	0,633	0,061	0,013	0,920
Нижнекаменноугольный: известняки, доломиты	93,1	202,6	0,137	0,028	0,017	0,515	0,055	0,030	0,782
Среднекаменноугольный: известняки, доломиты	53,1	102,3	0,097	0,022	0,017	0,392	0,021	0,015	0,564
Верхнекаменноугольный: известняки, доломиты	22,4	44,9	0,119	0,038	0,021	0,507	0,091	0,019	0,795
Четвертичный: пески, суглинки	2,5	4,4	0,050	0,015	0,03	0,177	0,053	0,029	0,354
Меловой: пески, мергельно-меловая толща	14,0	20,0	0,032	0,011	0,025	0,149	0,029	0,015	0,261
Неогеновый: пески	8,4	6,6	0,063	0,018	0,014	0,222	0,046	0,014	0,377
Меловой: пески, мергельно-меловая толща	3,6	4,0	0,078	0,023	0,020	0,263	0,078	0,020	0,476
Четвертичный: пески, суглинки	54,7	95,2	0,109	0,035	0,024	0,442	0,089	0,010	0,709
Юрско-меловой: песчано-глинистая толща	87,6	1,7	0,069	0,021	0,014	0,312	0,015	0,019	0,450
Пермо-триасовый: пестроцветная толща	5,4	2,1	0,207	0,037	0,033	0,179	0,505	0,039	1,0
Всего	466	834,3	0,118	0,031	0,021	0,467	0,056	0,022	0,716

Таблица 5-10
Массопотоки химических элементов в подземных водах Юго-западного Кавказа

Водоносные комплексы	Площадь тыс. км ²	Массопотоки подземных вод, 10 ⁶ г/с	Удельные подземные массопотоки химических элементов, г/с км ²							
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Si	Суммарный
Трещиноватые интрузивные метаморфические породы юры и палеозоя	3,050	43,34	0,121	0,029	0,067	0,515	0,049	0,017	0,049	0,847
Сланцевые породы средней и нижней юры	5,110	70,5	0,379	0,091	0,169	1,605	0,374	0,050	0,056	2,724
Морские вулканогенно-осадочные отложения байоса	4,210	64,1	0,361	0,100	0,444	2,173	0,226	0,097	0,059	3,460
Терригенный карбонатный флиш верхней юры	1,280	15,4	0,594	0,125	0,156	2,305	0,294	0,016	0,043	3,533
Карбонатные породы палеогена, мела и верхней юры	4,060	95,4	0,965	0,028	0,251	3,608	0,263	0,054	0,028	5,197
Флиш нижнего эоцена и палеоцена	0,120	0,2	0,083	0,017	0,025	0,317	0,042	0,008	0,008	0,500
Средне-эоценовые вулканогенно-осадочные отложения	2,160	21,6	0,146	0,026	0,100	0,424	0,112	0,006	0,053	0,867
Отложения верхнего и среднего миоцена	1,800	1,8	0,049	0,011	0,107	0,261	0,045	0,046	0,008	0,527
Лагунные и морские отложения понта и маотиса	0,740	0,8	0,046	0,012	0,013	0,235	0,020	0,042	0,015	0,383
Четвертичные и плиоценовые отложения	4,770	45,7	0,342	0,120	0,511	2,379	0,028	0,156	0,074	3,610
Всего	27,300	358,84	0,387	0,103	0,224	1,812	0,185	0,066	0,049	2,828

ческих факторов, которые рассмотрены на примере Центральной части Русской платформы и Юго-Западного Кавказа (табл. 5-9 и 5-10), (Зверев, 1982). В этих таблицах показаны пределы колебаний модулей подземных массопотоков химических элементов для таких породообразующих элементов как Ca, Mg, Na, Si, и анионов HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Хорошо видно, что в пределах платформ модули подземных массопотоков меньше, а наибольшие их значения приурочены к карбонатным породам, в которых преобладают массопотоки Ca и HCO_3^- . В свою очередь концентрации Si, связанные с преобладанием кристаллических пород, преобладают в подземных водах дренирующих эти формации.

Сравнительная оценка моделей массопереноса на различных уровнях гидросферы

Проблемам и количественной оценке массопереноса природных вод и растворенных в них химических элементов посвящено большое число исследований. В соответствии с поставленными задачами эти вопросы решаются на различных природных уровнях, начиная от глобального (Гаррелс, Маккензи, 1971; Meybek, 1976; Tardy, 1986; Зверев, 1993б, 1994а) и кончая небольшими водосборными бассейнами (Зверев, 1962, 1982; Пачес, 1985 и другие). В первом случае исследования связаны с обще геологическими оценками деятельности природных вод, а во втором – особенно в последние годы – с экологическими последствиями загрязнения окружающей среды. В целом ряде исследований рассматриваются территории промежуточные по размерам между названными выше. Это, как правило, бассейны крупных рек, озер и отдельных морей (Алекин, Бражникова, 1964; Макаренко, Зверев, 1970; Зверев, Кононов, Ильин и другие, 1974; Зверев, Золотых, Киселева, 1994 и другие).

В тоже время до настоящего времени не было попыток сопоставить эти исследования между собой и проанализировать специфику полученных для каждого уровня результатов, что имеет принципиальное значение для решения проблем экзогенной геологической деятельности природных вод и количественной оценке процессов загрязнения гидросферы.

Попытка такого анализа выполнена в настоящем разделе на примере разнообразного фактического материала по массопотокам подземных вод и растворенных в них химических элементах, полученного для различных природных моделей, включая глобальный (Зверев, 1993б, 1994а, а также см. выше), континентальный (территория России; Зверев, 1982), региональный (бассейн р.Волги; Зверев, Золотых, Киселева, 1994) и локальный (Зверев, 1962, 1982; Зверев, Путилина, Киселева, 1995) уровни. На локальном уровне рассмотрены отдельные части бассейна р. Волги, характеризующиеся распространением специфических литологических формаций (галогенной, сульфатной, карбонатной).

Количественные показатели массопотоков подземных вод на основных гидросферных уровнях приведены в табл. 5-11. Рассмотренные модели выбраны так, чтобы каждая более низкого уровня являлась частью более высокой, т.е. по принципу матрешки. При этом площади глобальной, континентальной и региональной моделей

Таблица 5-11

Массопотоки химических элементов в подземных водах на глобальном, континентальном, региональном и локальном уровнях

Область дренирования подземных вод	Площадь, км ²	Массопотоки подземных вод*	Массопотоки химических элементов*						Суммарный массопоток*	
			K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻
Континенты	135·10 ⁶	10,51·10 ¹⁸	0,323·10 ¹⁴	2,803·10 ¹⁴	3,583·10 ¹⁴	1,31·10 ¹⁴	2,506·10 ¹⁴	3,931·10 ¹⁴	15,627·10 ¹⁴	30,082·10 ¹⁴
Территория России	17,07·10 ⁶	77,8·10 ⁹	0,239·10 ⁶	2,076·10 ⁶	2,654·10 ⁶	0,970·10 ⁶	1,856·10 ⁶	2,912·10 ⁶	11,576·10 ⁶	22,283·10 ⁶
Бассейн р.Волги	1,38·10 ⁶	52,8·10 ⁹	19,847·10 ¹²	30,569·10 ¹²	1,791·10 ⁶	0,533·10 ⁶	1,295·10 ⁶	1,740·10 ⁶	6,60·10 ⁶	13,119·10 ⁶
Бассейн р.Москвы	1,76·10 ⁴	69,53·10 ¹⁵	1,452·10 ¹²	4,933·10 ¹²	1,080·10 ¹²	1,080·10 ¹²	1,564·10 ¹²	5,195·10 ¹²	13,990·10 ¹²	28,124·10 ¹²
Бассейн р.Медвенки	4·10 ¹	50,38·10 ⁹	1,052·10 ⁶	3,575·10 ⁶	3,798·10 ⁶	1,304·10 ⁶	1,133·10 ⁶	3,764·10 ⁶	10,137·10 ⁶	21,13·10 ⁶
		2,08·10 ¹²	0,63·10 ⁸	0,22·10 ⁸	0,74·10 ⁸	0,22·10 ⁸	0,74·10 ⁸	1,10·10 ⁸	7,79·10 ⁸	12,74·10 ⁸
		52,0·10 ⁶	1,575·10 ⁶	5,65·10 ⁶	1,85·10 ⁶	2,75·10 ⁶	1,85·10 ⁶	19,475·10 ⁶	31,85·10 ⁶	

* В числителе г/год, в знаменателе - г/год·км²

снижаются соответственно на порядок, а локальных (бассейн р. Москвы и р. Медвенки) – соответственно на два и три порядка по сравнению с моделью более высокого иерархического уровня. Примерно в таких же пропорциях происходит изменение массопотоков подземных вод и растворенных в них химических элементов. Так, массопотоки подземных вод от глобального до рассмотренного наименьшего локального уровня (бассейн р. Медвенки площадью 40 км^2) уменьшается от $10,5 \cdot 10^{18}$ до $2,1 \cdot 10^{12}$ г/год, а суммарные массопотоки растворенных веществ от $30 \cdot 10^{14}$ до $12,7 \cdot 10^8$ г/год соответственно.

Более показательна и интересна для ответа на поставленную проблему сравнительная количественная оценка массопотоков, выраженная удельным переносом подземных вод и растворенных в них химических элементов в граммах за год с единицы площади (г/год км^2).

Удельные массопотоки подземных вод и растворенных в них K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- для территории континентов в среднем выше, чем для территории России в целом. Это закономерно, так как последняя находится в зонах тундрового, таежного, лесного и степного ландшафтов, характеризующихся сравнительно низкими значениями модулей подземных массопотоков и выноса химических элементов подземными водами. На территории России практически полностью отсутствуют тропические и пустынные ландшафты, характеризующиеся высокими значениями модулей массопотоков подземных вод и растворенных в них химических элементов соответственно (Шварцев, 1978).

Бассейн р. Волги по значениям удельных массопотоков отдельных химических элементов несколько отличается от территории России. Для него характерны более высокие (в 1,5–2 раза), чем средне континентальные показатели удельных массопотоков Ca , Mg , SO_4 , что в первую очередь связано с особенностями литологического состава дренируемых пород – широко распространенными здесь сульфатными отложениями перми.

И, наконец, для бассейна р. Москвы, подвергающемуся высокой антропогенной нагрузке мегаполиса г. Москвы и его окрестностей, присущи достаточно значительные удельные массопотоки Ca , Cl , SO_4 .

В целом, изменение удельных массопотоков отдельных химических элементов для рассмотренных последовательно уменьшающихся природных моделей показывает, что они отличаются от средне континентальных не более, чем в два раза в ту или другую сторону.

Оценка массопотоков на локальных уровнях выполнена, как отмечено выше, на примерах частей бассейна р. Волги, характеризующихся специфическими геологическими условиями. Для этого выбраны: часть бассейна р. Камы в верхнем течении площадью $26,5 \cdot 10^3 \text{ км}^2$, дренирующая галогенные породы нижней перми в районе г. Соликамска; часть бассейна р. Камы в среднем течении площадью $46,2 \cdot 10^3 \text{ км}^2$ дренирующая сульфатные породы нижней перми (в основном это бассейн р. Чусовой) и область дренирования среднекаменноугольных известняков и доломитов, относящихся к верхней части бассейна р. Москвы площадью $5,0 \cdot 10^3 \text{ км}^2$ (табл. 5-12).

Анализ приведенного материала показывает, что массопотоки отдельных химических элементов в подземных водах теснейшим образом связаны с литологическим

Таблица 5-12
Массопотоки химических элементов в подземных водах, дренирующих различные литологические формации

Район дренирования	Площадь, км ²	Массопотоки подземных вод верхн. г/год нижн. г/год км ²	Массопотоки химических элементов (верхн. г/год, нижн. г/год км ²)					Суммарный массопоток	
			K ⁺ + Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻
Зона дренирования нижнепермских галогенных пород в бассейне р. Камы	26,5·10 ¹²	94,5·10 ¹²	0,754·10 ¹²	0,203·10 ¹²	0,036·10 ¹²	1,320·10 ¹²	0,248·10 ¹²	0,006·10 ¹²	2,567·10 ¹²
		3,706·10 ⁹	29,568·10 ⁶	7,961·10 ⁶	1,412·10 ⁶	51,765·10 ⁶	9,725·10 ⁶	0,235·10 ⁶	106,706·10 ⁶
Зона дренирования нижнепермских сульфатных пород в бассейне р. Камы	46,2·10 ³	2,11·10 ¹⁵	0,009·10 ¹²	1,203·10 ¹²	0,052·10 ¹²	0,013·10 ¹²	2,667·10 ¹²	0,643·10 ¹²	4,587·10 ¹²
		45,671·10 ⁹	0,195·10 ⁶	26,039·10 ⁶	1,125·10 ⁶	0,281·10 ⁶	57,727·10 ⁶	13,918·10 ⁶	99,285·10 ⁶
Зона дренирования среднекаменноугольных карбонатных пород в верхней части р. Москвы	5,0·10 ³	0,35·10 ¹⁵	0,27·10 ¹⁰	2,13·10 ¹⁰	0,54·10 ¹⁰	0,72·10 ¹⁰	0,43·10 ¹⁰	8,15·10 ¹⁰	12,24·10 ¹⁰
		70,0·10 ⁹	0,54·10 ⁶	4,26·10 ⁶	1,08·10 ⁶	1,44·10 ⁶	0,86·10 ⁶	16,3·10 ⁶	24,48·10 ⁶

составом дренируемых горных пород и характером антропогенно-техногенного загрязнения.

Так, область дренирования галогенных пород в бассейне р. Камы характеризуется массопотоками Na и Cl более чем на порядок выше средне континентальных, а также значительными удельными массопотоками Ca и SO_4 , что хорошо объясняется широким распространением в галогенных формациях гипсоносных пород. Область распространения пермских сульфатных пород в бассейне р. Камы характеризуется высокими удельными массопотоками Ca и SO_4 – типичных для этой формации элементов. Значение удельных массопотоков этих элементов на порядок выше средне континентальных.

Значительно меньшими увеличениями показателей удельных массопотоков Ca и HCO_3 – специфических для карбонатных формаций – характеризуется верхняя часть бассейна р. Москвы, дренирующая среднекаменноугольные карбонатные породы. В ее пределах удельные массопотоки Ca и HCO_3 соответственно в 2 и 1,5 раза выше средне континентальных и несколько больше чем в бассейне р. Волги в целом.

Таким образом, рассмотренный материал позволил дать сравнительную оценку удельных массопотоков макрокомпонентов в подземных водах на различных природных уровнях гидросферы, включая глобальный, являющийся фоновым для всех континентов; континентальный, характеризуемый умеренными ландшафтно-климатическими условиями территории России; региональный, конкретизированный на примере бассейна р. Волги, и, наконец, локальный, выбранный нами в пределах бассейна последней применительно к конкретным геолого-литологическим условиям. Показано, что значения в удельных массопотоках на высоких уровнях гидросферы и в экологически чистых условиях меняются сравнительно мало, в пределах двух раз в ту или иную сторону. На локальных же уровнях, в зависимости от особенностей геолого-литологических условий значения удельных массопотоков химических элементов, специфических для каждой природной модели, могут отличаться от фоновых на порядок и более.

Массопотоки микроэлементов в подземных водах

Вынос подземными водами макрокомпонентов был исследован на примере массопотоков стронция и бария – химических элементов второй группы периодической системы – сингенетичных карбонатной и частично сульфатной толщам верхнего девона и карбона центральной части Русской плиты. (Богданова, Зверев, Костикова, 2004). Этот район расположен на водоразделах Балтийского, Черного, Азовского и Каспийского морей, отсюда берут начало крупнейшие реки Европейской России – Волга, Ока, Дон, Днепр и Западная Двина. Гидрогеологически исследуемая территория представляет собой центральную часть Московского артезианского бассейна, гидродинамические особенности и условия формирования химического состава подземных вод которого в основном определяются геолого-структурным строением Московской синеклизы.

Изменение химического состава подземных вод Московского артезианского бас-

сейна подчинено общим гидрогеохимическим закономерностям, на фоне которых выявлены зоны с повышенными концентрациями стронция и бария, обусловленные более высоким, чем обычно, содержанием сульфатов стронция и бария в горных породах.

Основными водовмещающими породами центральной части Московского артезианского бассейна являются известняки и доломиты карбонатной формации, осложненные лагунной сульфатно-доломитовой субформацией нижнетурнейских и верхнефоменских отложений.

Сингенетичный целестин установлен в доломитовой пачке озерской толщи, в периферической части сульфатно-доломитовых зон. Его наиболее мощные и протяженные слои образовались при резкой смене условий осадконакопления на контакте гипсов и доломитов. Несомненно, что эти образования послужили источником для имеющего широкое распространение эпигенетического целестина, который прослеживается в краевой зоне размыва гипсов. Максимальное содержание стронция (более 4000 г/т) наблюдается в породах девонского водоносного комплекса в бассейне р. Дон.

Среди минералов бария в исследуемом районе наиболее распространен барит, присутствующий в отложениях карбона. По данным спектральных анализов максимальное содержание бария характерно для терригенно-карбонатных пород каширского горизонта.

Вынос химических элементов подземными водами из толщи горных пород осуществляется в основном из зоны активного водообмена, охватывающей преимущественно два верхних водоносных горизонта. Гидрогеохимически это сравнительно маломинерализованные (200–750 мг/л) гидрокарбонатно-кальциевые, реже магниевые-кальциевые воды со сравнительно большим диапазоном колебания стронция (от 1 до 21 мг/л) и бария (от 0,02 до 0,25 мг/л) (табл. 5-13).

Термодинамическое моделирование состояний химических элементов в подзем-

Таблица 5-13

**Химические анализы подземных вод известняково-доломитовой толщи, мг/л
(по Н.Н.Богдановой и др., 2005)**

Компоненты	Водоносные комплексы					
	C ₂	C ₃	C ₁	C ₁	D ₃	D ₂
pH	6,95	7,3	7,35	6,85	7,06	7,37
Минерализация	230	588	588	763	2072	558,5
Cl ⁻	15	38	25	38	10,2	15,3
SO ₄ ²⁻	26	95	156	124	1229,9	124,7
HCO ₃ ⁻	126	295	246	397	408,8	427,1
Na ⁺	6,5	20,5	34,2	14,3	65,75	96,1
K ⁺	2,5	12,8	13	9,2	–	–
Ca ²⁺	38	67	64	123	352,7	66,1
Mg ²⁺	12	42	39	39	143,4	23,1
Sr ²⁺	1,2	11,9	20,6	4,4	11,0	12,8
Ba ²⁺	0,021	0,053	0,15	0,249	0,0	0,0
SiO ₂	4	16	10	16	–	–

ных водах известково-доломитовой формации верхнего девона и карбона центральной части Московского артезианского бассейна, выполненное по программе SOL-MINEQ, показало, что основными формами миграции стронция и бария являются ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} при на порядок меньших концентрациях нейтральных частиц $SrSO_4^0$ и $BaSO_4^0$. Моделирование также позволило оценить характер равновесно-неравновесного состояния подземных вод с минеральным веществом известково-доломитовой формации. Установлено (табл. 5-14), что подземные воды неравновесны с основным породообразующим минералом – кальцитом, и в большинстве случаев равновесны с доломитом. Почти все рассмотренные пробы воды оказались неравновесны со стронцийсодержащими минералами (целестином и стронцианитом). Из барийсодержащих минералов барит большей частью равновесен с подземными водами, а виверит – не равновесен.

Таким образом, изучение равновесно-неравновесного состояния стронциевых и бариевых минералов с подземными водами показывает, что в верхних водоносных горизонтах центральной части Московского артезианского бассейна существуют благоприятные условия для выноса стронция и перераспределения и выноса бария.

Оценка массопотоков подземных вод выполнена по их подземному притоку в реки, который был рассчитан как полусумма расходов водотоков за зимний и летний межень период продолжительностью 30 дней, за период с 1981 по 1990 гг., опубликованных в ежегодниках Государственного водного кадастра. Всего были использованы данные по 310 гидрологическим постам в бассейнах рек Волга, Ока, Дон, Днепр, Западная Двина и их многочисленных притоков. Эти данные послужили основой для картирования модулей массопотоков подземных вод в л/с·км² для центральной части Московского артезианского бассейна в масштабе 1: 500000. В итоге (табл. 5-15) установлено, что на площади $183,29 \cdot 10^3$ км² массопоток подземных вод составляет $313 \cdot 10^3$ л/с при среднем модуле 1,71 л/с·км².

Используя данные нескольких тысяч химических анализов подземных вод, разгружающихся в реки, были оценены массопотоки суммарного выноса химических элементов, а также Ca, SO₄, Cl, Sr и Ba (табл. 5-15). Показано, что модули массопото-

Таблица 5-14

Индекс неравновесности ($\lg Q/K_0$ при 10°C) системы вода–порода

Минерал	Водоносные комплексы					
	C ₂	C ₂	C ₁	C ₁	D ₃	D ₃
Ангидрит	-2,734	-2,113	-1,929	-1,796	-0,712	-2,009
Арагонит	-1,166	-0,299	-0,364	-0,387	0,053	-0,095
Барит	-0,478	0,288	0,944	1,008	–	–
Кальцит	-1,012	-0,146	-0,211	-0,234	0,207	0,058
Целестин	-2,310	-0,937	-0,491	-1,316	-0,272	-0,793
Доломит	-1,299	0,732	0,588	0,261	1,241	0,885
Гипс	-2,314	-1,694	-1,510	-1,377	-0,293	-1,590
Магнезит	-1,938	-0,773	-0,852	-1,156	-0,617	-0,824
Кварц	0,034	0,636	0,432	0,638	–	–
Стронцианит	-1,975	-0,357	-7,468	-1,141	-0,740	-0,113
Виверит	-4,479	-3,467	-3,060	-3,152	–	–

Таблица 5-15

**Массопотоки химических элементов в подземных водах Центральной части
Московского артезианского бассейна (по Н.Н.Богдановой и др., 2005)**

Бассейн	Река	Площадь, 10^3 км^2	Модуль стока, л/с·км ²	Массопоток под., 10^3 л/с	Массопоток, г/с					
					Суммарный вынос химических элементов	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Балтийское море	З. Двина	13,54	1,16	15,66	5275,62	1340,81	558,91	379,54	57,58	0,21
Черное море	Днепр	33,26	1,75	58,26	21327,76	4230,48	2109,49	394,41	154,85	1,18
Азовское море	Дон	15,07	1,79	27,04	10447,79	1618,38	1866,80	427,19	156,41	0,00
Каспийское море	Волга	31,21	1,72	53,62	20984,24	4262,87	2505,18	372,42	87,45	4,33
	Ока	90,21	1,76	158,57	72508,52	12643,01	7105,05	1184,71	512,97	10,33
Всего		183,29	1,71	313,15	130543,93	24095,55	14145,43	2758,27	969,26	16,05

ков стронция меняются от 0,58 до 20,54 мг/с·км², а бария – от 0,006 до 0,364 мг/с·км², т.е. более чем на порядок. На основании большого количества определений впервые было выполнено картирование модулей массопотоков стронция и бария. Рассмотр-

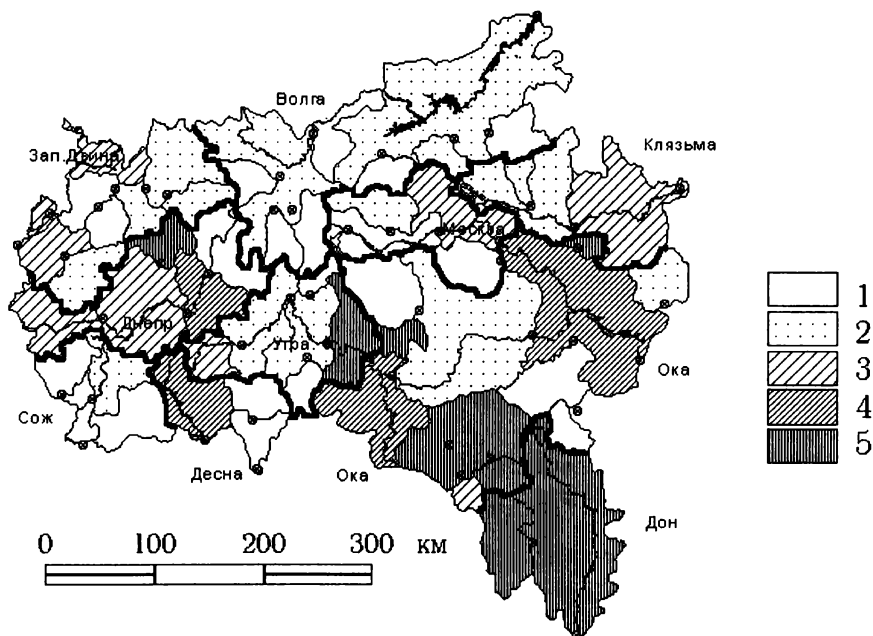


Рис. 5-1. Массопотоки стронция в подземных водах центральной части Московского артезианского бассейна (по Н.Н.Богдановой и др., 2005).
Модуль массопотока стронция в подземных водах в мг/с·км²: 1 – <2,5; 2 – 2,5-5; 3 – 5-7,5; 4 – 7,5-10; 5 – >10)

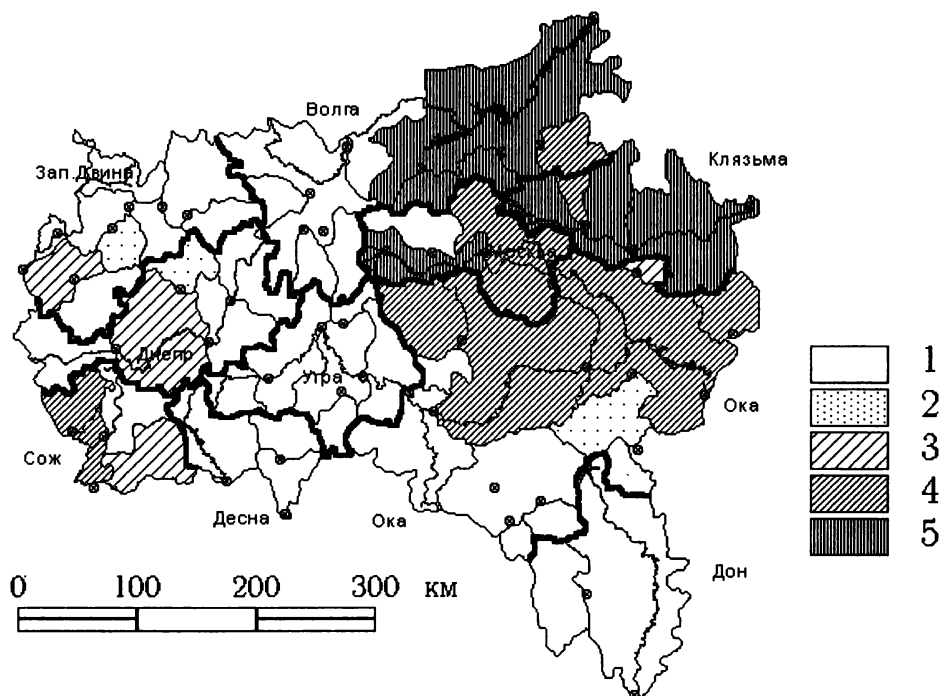


Рис. 5-2. Массопотоки бария в подземных водах центральной части Московского артезианского бассейна. (по Н.Н.Богдановой и другие, 2005).

Модуль массопотока бария в подземных водах в $\text{мг/с}\cdot\text{км}^2$: 1 – $< 0,025$; 2 – $0,025\text{--}0,05$; 3 – $0,05\text{--}0,02$; 4 – $0,01\text{--}0,02$; 5 – $> 0,2$.

рены только стабильные изотопы этих элементов. Для картирования (М 1: 500000) использованы величины модулей выноса стронция и бария подземными водами в $\text{мг/с}\cdot\text{км}^2$ в пределах сравнительно небольших речных бассейнов. Схемы массопотоков Sr и Ba в подземных водах приведены на рис. 5-1 и 5-2.

Картирование модулей массопотоков стронция и бария показывает значительную неоднородность этих показателей на площади изученного региона, которая подчинена следующим закономерностям. Наибольшие значения выноса стронция приурочены к южной и юго-западной частям, где распространены отложения нижнего карбона и девона с повышенным содержанием стронция (рис. 5-1), а бария – в северо-восточной части территории, где в верхне- и среднекаменноугольных разностях отмечено более высокое содержание этого элемента в известняках и доломитах (рис. 5-2). Эти закономерности хорошо иллюстрируются табл. 5-16 и 5-17, в которых показано, что модули массопотоков стронция и бария в этих районах значительно превышают как средние значения для всей изученной территории, так и особенно для областей, где содержание стронция и бария в горных породах существенно меньше.

Таким образом установлена четкая связь между содержанием таких элементов

Таблица 5-16

**Массопотоки стронция в подземных водах Московского артезианского бассейна
(по Н.Н.Богдановой и др., 2005)**

Область дренирования	Площадь, 10 ³ км ²	Массопоток подземных вод, 10 ³ л/с	Модуль массопотока подземных вод, л/с·км ²	Средняя концентрация Sr, мг/л	Массопоток Sr, 10 ⁻³ г/с	Модуль массопотока Sr, 10 ⁻³ г/с·км ²
Нижний девон и карбон на юге региона	26,36	38,01	1,44	3,93	152,39	5,78
Девон и нижний карбон на западе региона	33,61	52,23	1,55	6,06	364,68	10,85
Остальная часть бассейна	123,32	222,91	1,80	2,02	452,19	3,67
Центральная часть Московского артезианского бассейна	183,29	313,15	1,71	3,09	969,26	5,29

Таблица 5-17

**Массопотоки бария в подземных водах Московского артезианского бассейна
(по Н.Н.Богдановой и др., 2005)**

Область дренирования	Площадь, 10 ³ км ²	Массопоток подземных вод, 10 ³ л/с	Модуль массопотока подземных вод, л/с·км ²	Средняя концентрация Ba, мг/л	Массопоток Ba, 10 ⁻³ г/с	Модуль массопотока Ba, 10 ⁻³ г/с·км ²
Верхний и средний карбон	75,59	138,75	1,83	0,099	13,81	0,183
Остальная часть бассейна	107,64	174,4	1,62	0,013	2,25	0,021
Центральная часть Московского артезианского бассейна	183,23	313,15	1,71	0,051	16,05	0,088

как Sr и Ba в известняково-доломитовой формации девона и карбона и массопотока этих элементов в подземных водах. Считая, что основным источником стронция в породах является целестин, а бария – барит, оценена интенсивность их выщелачивания в пределах центральной части Русской плиты, которая составляет на площади ~ 183 тыс. км² соответственно $6,29 \cdot 10^7$ и $0,89 \cdot 10^7$ г/год. Проведенные исследования позволили впервые количественно оценить и закартировать массопотоки стронция и бария, минералы которых сингенетичны известняково-доломитовой толще центральной части Русской плиты. Установлено, что их массопотоки зависят как от содержания этих элементов в горных породах и подземных водах, так и от интенсивности водообмена последних в верхних горизонтах Московского артезианского бассейна.

ГЛАВА 6

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И ЭКЗОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Под экзогенными геологическими процессами понимается все многообразие геологических процессов, реализуемых в поверхностных и приповерхностных частях литосферы под влиянием внешних факторов. Все они протекают в условиях постоянного присутствия жидкой фазы – природных вод: атмосферных осадков, временного склонового поверхностного стока, подземных вод верхних частей земной коры, а также речных паводковых и меженных вод. По существу, все экзогенные процессы начинаются с взаимодействия в системе вода – порода как на поверхности Земли, так и в зонах аэрации в условиях трехфазной системы (газ–вода–порода) и распространения подземных вод активного водообмена, характеризующихся низкой минерализацией и высокими скоростями движения (10^{-2} – 10^{-3} см/с). Это взаимодействие приводит может быть и к незначительным, но все же изменениям минерального и химического состава пород под влиянием водных растворов и биогеохимической деятельности и, в конечном итоге, – к изменению их физических свойств: плотности, проницаемости, прочности и т.д., что подготавливает породу к развитию большинства экзогенных геологических процессов, и в первую очередь, карста, который полностью определяется взаимодействием воды с такими хорошо растворимыми горными породами как галит, сульфаты и карбонаты.

Массопоток подземных вод, контролирующих экзогенные геологические процессы, оцененный во второй главе, составляет $10,5 \cdot 10^{18}$ г/год.

Обычно при изучении экзогенных геологических процессов подземные воды рассматриваются большей частью с гидрогеомеханических позиций, насыщение горных пород которыми с одной стороны приводит прежде всего к подъему уровня подземных вод и подтоплению территорий, а, с другой изменению свойств пород при увеличении их влажности. Не менее, а скорее более важны гидрогеохимические факторы развития экзогенных процессов, обуславливающие химические выветривание, которому будет посвящена большая часть настоящей главы.

Механическая деятельность подземных вод

Основная механическая деятельность природных вод связана с поверхностными водами, которая осуществляет вымывание и перенос частиц горных пород, контро-

лируя механическую эрозию, масштабы которой оцениваются массой осаждаемого в океанах и внутренних морях и составляет $29,4 \cdot 10^{15}$ г взвешенного вещества (Лисицын, 1974)

Механическая деятельность подземных вод значительно более скромна и обычно ограничивается локальным развитием таких экзогенных процессов как суффозия и оползни (Геологическая деятельность ..., 1982).

Суффозия представляет вынос минеральных частиц фильтрационным потоком подземных вод (Ломтадзе, 1977) из толщи неоднородной горной породы. Ее возникновение реализуется при больших скоростях движения подземных вод, обусловливаемых высоким гидравлическим градиентом и возможностью выноса частиц из породы. Начальная скорость фильтрации, при которой возможно возникновение суффозии определяется формулой $v_{\text{раз}} = (\sqrt{k_{\text{ф}}}/15)$, где $v_{\text{раз}}$ – размывающая скорость, м/с, $k_{\text{ф}}$ – коэффициент фильтрации породы, м/с (Ломтадзе, 1977).

Наиболее часто суффозионные процессы реализуются в песках на склонах речных долин, а так же в лессовых породах при насыщении их водой и наличия горизонтального движения подземных вод.

Интенсивные суффозионные явления возникают в карстовых районах, где подверженные суффозии вышележащие мелкозернистые песчаные породы выносятся в нижележащие карстовые полости, что приводит к образованию провалов и крупных воронок. Наиболее ярким примером развития так называемого карстово-суффозионного процесса может служить левобережье р. Оки в районе г. Дзержинска, где активное современное растворение пермских сульфатных пород, перекрытых аллювиальными песками, приводит к регулярному возникновению провалов (Ильин и другие, 1960; Зверев, 1967).

Оползни – перемещение масс горных пород по склону – происходит по поверхности скольжения, по которой осуществляется отрыв и перемещение оползневого массива. Нарушение устойчивости склонов, в подавляющем большинстве связано с воздействием воды, играющей роль смазки.

Развитие оползневой деятельности во многом определяется изменением влажности слагающих склон горных пород, при инфильтрации атмосферных осадков и талых вод и разгрузке грунтовых вод. В результате этого увеличивается влажность пород вдоль поверхности скольжения, что приводит к увеличению пластичности и, как результате, к уменьшению сопротивления сдвигу породы (Опасные экзогенные..., 1999).

Химический состав подземных вод, контролирующих экзогенные процессы

Наибольшую работу по преобразованию вещества в верхних частях земной коры 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 зональнос-

тью. Детальное их исследование и определение среднего состава для различных ландшафтных зон выполнено С.Л. Шварцевым (1978, 1998).

Наименее минерализованы грунтовые воды районов с развитием многолетне-мерзлых 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 лагеритизации.

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 принадлежит 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 со-

став подземных вод имеет аномальный состав, характеризуемый более высокой минерализацией и содержанием отдельных компонентов.

По гидрогеохимическим особенностям подземные воды, контролирующиеся выветривание (табл. 6-1), подразделены на 12 основных типов, включая 5 типов гидрогеохимических сред для грунтовых вод и 7 – для подземных вод активного водообмена.

Более подробно остановимся на подземных водах Европейской России, химический состав которых теснейшим образом связан с единой ландшафтно-климатической зональностью.

В пределах Европейской России, по мере движения на юг, концентрации отдельных макрокомпонентов и прежде всего иона HCO_3^- , который является важнейшим показателем взаимодействия природных вод с горными породами, возрастают. Причем для подземных вод значительное влияние на их состав оказывает тип вмещающих горных пород. Наименее минерализованы (40–100 мг/л) подземные воды, дренирующие магматические породы. Для подобных вод характерна кислая среда (рН 5,5–5,7) и сравнительно высокое содержание кремния (в форме H_4SiO_4 – до 30 мг/л). Резко отличаются от них подземные воды, дренирующие карбонатные породы. Они имеют значительно более высокую минерализацию (200–300 мг/л), характеризуются щелочной средой (рН 7,5–8) и минимальными концентрациями кремния (< 10 мг/л).

Промежуточное положение между рассмотренными типами занимают воды, дренирующие терригенные, осадочные и вулканогенно-осадочные образования. Их минерализация находится обычно в интервале 100–200 мг/л, с нейтральной средой (рН 7–7,5). Они обычно имеют достаточно высокие концентрации кремния (20–30 мг/л) и натрия (до 35 мг/л).

Исключение составляют подземные воды зоны недостаточного увлажнения – сухих степей и полупустынь на юге Европейской России, в пределах которых содержание всех компонентов и минерализация значительно возрастают. Так последняя может достигать до 1250 мг/л и более, т.е. примерно в 5 раз выше, чем в среднем для грунтовых вод в районах избыточного увлажнения.

И, наконец, в тех случаях, когда подземные воды дренируют хорошо растворимые горные породы, т.е. там, где происходит развитие хемогенных экзогенных геологических процессов, их состав будет несколько отличаться от зональных в сторону увеличения концентрации компонентов, содержащихся в горных породах.

Причем, если в карбонатах это увеличение невелико, то в хорошо растворимых гипсах и особенно каменной соли химический состав подземных вод будет существенно азональным с более высокими минерализациями и содержанием отдельных компонентов.

Фактически вся масса растворенных в грунтовых и подземных водах зоны активного водообмена химических компонентов, а она достаточно велика, – это соединения, поступившие в жидкую фазу, в результате взаимодействия с минеральным веществом горных пород, причем не только с хорошо растворимыми, но так же с силикатами и алюмосиликатами. В итоге происходит изменение горных пород – их химическое выветривание, что в значительной мере определяет и активизирует процессы механического разрушения пород и развитие таких экзогенных геологических процессов, как

Таблица 6-1

Гидрогеохимические среды современного выветривания

1 Стадии и этапы экзогенного процесса	2 Процессы седименто- и литогенеза и типы природных вод	3 Ландшафтно-климатические зоны, почвы, вмещающие породы, химический тип вод, палео-географические обстановки	4 Минерализация, г/л	5 рН	6 Гидрогеохимический тип вод
Выветривание и гипергенез	Грунтовые воды	С развитой многолетней мерзлотой	1,0-0,175	6,5-7,0	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂
		Субтропическая и тропическая	0,1-0,2	6,0-6,5	HCO ₃ -Na-Ca-SiO ₂ , N ₂ , O ₂
		Достаточного влажнана на платформах и щитах	0,3-0,4	6,5-7,0	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂
		Горно-складчатых сооружений	0,15-0,25	7,0-7,5	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂
		Сухая	1,0-3,0	7,5	HCO ₃ -SO ₄ -Ca, N ₂ , O ₂
	Подземные воды	Осадочные песчано-глинистые	0,2-0,5	7,0-8,0	HCO ₃ -Ca, N ₂ , O ₂
	активного	Вулканогенно-осадочные	0,2-0,5	7,5-8,5	HCO ₃ -Ca - Na, N ₂ , O ₂
	водообмена	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	

оползни, суффозия, обвалы, сели, и конечно карста – собственно хемогенного экзогенного процесса. Своеобразное развитие экзогенных процессов, определяемых химическим составом грунтовых вод, характерно для зоны недостаточного увлажнения, где происходит засоление почвенных горизонтов, обусловленное и выпадением солей из насыщенных почвенных растворов, и образованием солончаков и солонцов.

Направленность процессов химического выветривания

Химическое выветривание – часть общего экзогенного процесса, приводящего к разрушению горных пород на поверхности Земли и выравниванию рельефа. Оно осуществляется в результате целого ряда химических реакций, среди которых преобладают процессы взаимодействия воды и породы, заключающиеся как в растворении минерального вещества последней, так и в образовании вторичных продуктов. Если с растворением галогенов, сульфатов, карбонатов и им подобных все достаточно просто – они растворяются конгруэнтно, в результате чего твердая фаза полностью переходит в жидкую и мигрирует совместно с нею, то механизм растворения алюмосиликатов значительно сложнее. Из экспериментальных и теоретических исследований процессов взаимодействия воды с алюмосиликатами следует, что эти реакции приводят к переходу в жидкую фазу и накоплению в ней практически всех катионов металлов и значительного количества кремнекислоты. Оставшаяся часть вместе с мобилизованным алюминием идет на образование вторичных глинистых минералов, которые осаждаются из раствора практически мгновенно, создавая иллюзию постепенного перехода первичной породы во вторичные образования.

Большое геологическое значение имеют процессы гидратации, в результате которых вторичные продукты выветривания и в первую очередь глинистые минералы связывают значительные количества воды. Примером подобных реакций могут служить процессы каолинитизации и монтмориллонитизации пороодообразующих силикатов:

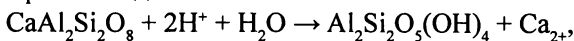
Микроклин + вода → каолинит



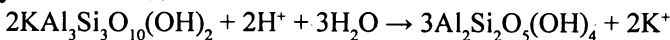
Альбит + вода → каолинит



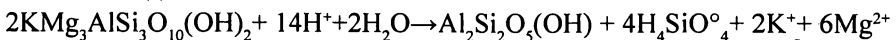
Анортит + вода → каолинит



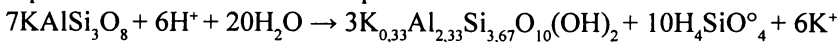
Мусковит + вода → каолинит



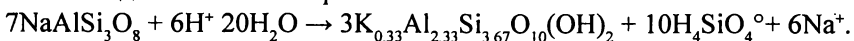
Флогопит + вода → каолинит



Микроклин + вода → K-монтмориллонит



Альбит + вода → Na-монтмориллонит



Количественная оценка масштабов в ходе выветривания приведена ниже в главе седьмой (см. табл. 7-1).

Термодинамическое моделирование равновесно-неравновесных состояний в системе вода–порода, в основу которого положен фактический материал по химическому составу подземных вод Европейской России, результаты которого приведены в табл. 6-2 и показаны на рис. 6-1 выполнено с помощью упомянутой выше программы SOLMINEQ для реакций растворения основных породообразующих минералов, в результате которых в жидкую фазу переходят ионы металлов и образуются различные частицы, химические элементы которых входили в состав исходного минерала. Рассчитаны также равновесно-неравновесные условия существования основных продуктов химического выветривания – глинистых минералов.

Сравнение средних значений индекса неравновесности подземных вод зоны активного водообмена основных ландшафтно-климатических зон Европейской России с важнейшими породообразующими минералами (табл. 6-2) четко показывает закономерное его увеличение от зоны горной и достаточного увлажнения к сухой зоне. Это в первую очередь касается карбонатов, сульфатов, силикатов и отдельных алюмосиликатов (хлорит, флогопит). В то же время глинистые минералы более устойчивы в гидрогеохимических средах зоны недостаточного увлажнения и сухой.

Отмеченная тенденция увеличения индексов неравновесности подземных вод с кальцитом и гипсом хорошо иллюстрируется рис. 6-1. Хотя повсеместно эти минералы неравновесны с атмосферными осадками, индекс их неравновесности в подземных водах закономерно возрастает от зоны избыточного увлажнения к сухой, причем в гидрогеохимических средах подземных вод зон недостаточного увлажнения и сухой кальцит становится равновесным минералом и может сохраняться в зоне выветривания.

Таким образом, существуют пространственные закономерности изменения не-

Таблица 6-2

Средние значения индекса неравновесности подземных вод зоны активного водообмена Европейской России с породообразующими минералами

Ландшафтная зона Минерал	Индекс неравновесности $I = \lg Q/K^\circ$				
	Горная	Избыточного увлажнения	Достаточного увлажнения	Недостаточного увлажнения	Сухая
Кальцит	-1,3	-1,0	-0,72	1,50	0,40
Доломит	-1,9	-3,8	-0,55	0,60	2,00
Гипс	-3,75	-3,5	-2,4	-1,90	-1,0
Кварц	0,50	-0,25	0,10	0,45	0,65
Диопсид	-6,50	-6,50	-6,3	-3,50	-2,7
Форстерит	-12,50	-12,0	-12,1	-10,25	-8,0
Альбит	-0,15	-1,50	0,35	1,70	3,75
Микроклин	2,70	0,90	2,5	4,0	5,3
Андезит	-0,40	-2,50	-1,1	0,50	1,8
Тальк	-5,00	-6,20	-5,5	1,50	1,8
Хлорит	-9,00	-6,0	-6,0	-1,70	3,2
Флогопит	-5,50	-5,0	-4,0	-0,25	3,9
Мусковит	9,00	9,0	10,5	12,0	13,2
Каолинит	7,0	6,5	7,5	9,0	8,5
Иллит	4,8	3,5	5,5	6,8	8,0
Na-монтмориллонит	6,0	3,6	6,5	7,6	8,5
Mg-монтмориллонит	6,5	5,0	6,75	8,0	8,6

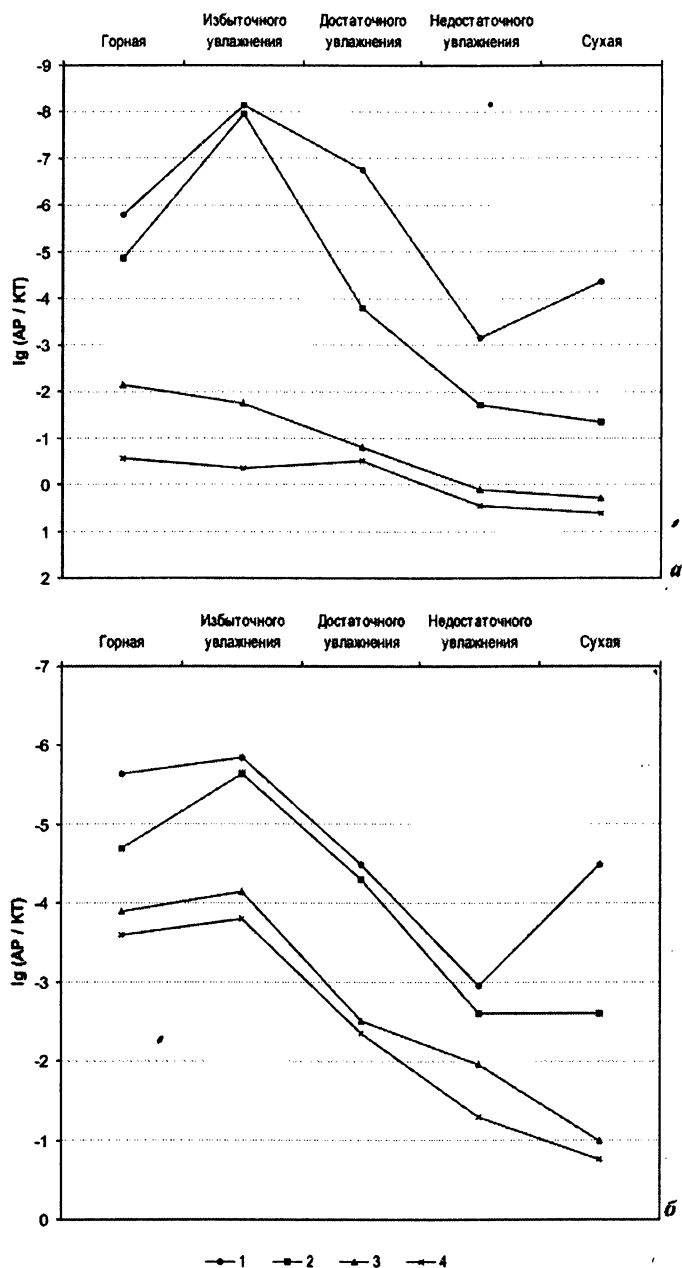


Рис. 6-1. Индексы равновесно-неравновесного состояния а) кальцита, б) гипса в средах атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена в различных ландшафтно-климатических зонах Европейской России.

Атмосферные осадки: 1 – минимальные значения, 2 – максимальные значения. Подземные воды: 3 – минимальные значения, 4 – максимальные значения.

равновесности природных вод с минеральным веществом горных пород. Наименьшие значения индекса неравновесности отмечаются в районах с максимальной нормой атмосферных осадков и, соответственно, низкими концентрациями химических элементов. Это ландшафтно-климатические зоны избыточного увлажнения на севере Европейской России и горная – на юге. И наоборот, для зоны недостаточного увлажнения и сухой, с низкой нормой атмосферных осадков и более высокими концентрациями макрокомпонентов, индексы неравновесности имеют наибольшие значения, а породообразующие силикаты и алюмосиликаты в большинстве равновесны.

Для теоретической оценки вероятного направления преобразования минерального вещества в различных гидрогеохимических средах природных вод, контролирующих процессы химического выветривания, были применены диаграммы устойчивости алюмосиликатов в координатах логарифмов отношений активностей, входящего в состав минерала катиона к водороду и $H_4SiO_4^0$, рассмотренные в главе четвертой.

Для получения наиболее полного представления о характере преобразования минерального вещества рассмотрены диаграммы для следующих систем: $HCl - H_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$; $HCl - H_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$; $HCl - H_2O - CO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$; $HCl - H_2O - CO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$. Эти диаграммы (рис. 6-2) позволяют оценить влияние следующих параметров, характеризующих гидрогеохимические среды (концентрацию ионов H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также $H_4SiO_4^0$, т.е. компонентов, входящих в состав основных породообразующих минералов), на особенности изменения минерального вещества и сделать соответствующие выводы.

Из диаграммы следует, что в подземных водах зоны активного водообмена в горной зоне и зонах избыточного и достаточного увлажнения равновесным к другим алюмосиликатам чаще всего оказывается каолинит.

Равновесно-неравновесные условия алюмосиликатов и подземных вод зон недостаточного увлажнения и сухой имеют другую направленность. Из рис. 6-2 следует, что в подобных гидрогеохимических средах равновесными могут быть микроклин, магниевые монтмориллониты, а также смешаннослойные минералы – Na- и Ca- монтмориллонит – гидрослюда.

Все отмеченные закономерности взаимодействия в системе вода–порода в значительной мере объясняются особенностями химического состава атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена. Маломинерализованные воды атмосферных осадков имеют высокие, но постепенно снижающиеся с переходом в более сухие зоны, концентрации ионов водорода и крайне низкое содержание других химических элементов, входящих в состав горных пород. В подобных условиях происходит наиболее полное преобразование алюмосиликатов. По мере накопления в подземных водах катионов металлов и кремния, поступающих в жидкую фазу в результате их метасоматического замещения водородом, индекс неравновесности в системе вода–порода возрастает, т.е. минеральное вещество приближается к равновесному состоянию, а в более сухих ландшафтах целый ряд минералов, как показано выше, становится равновесным.

Таким образом, в результате взаимодействия в системе вода–порода происходит изменение обеих фаз. В твердой происходит разрушение одних и образование других минералов, обычно вторичных, а в жидкой накапливаются прежде всего химические

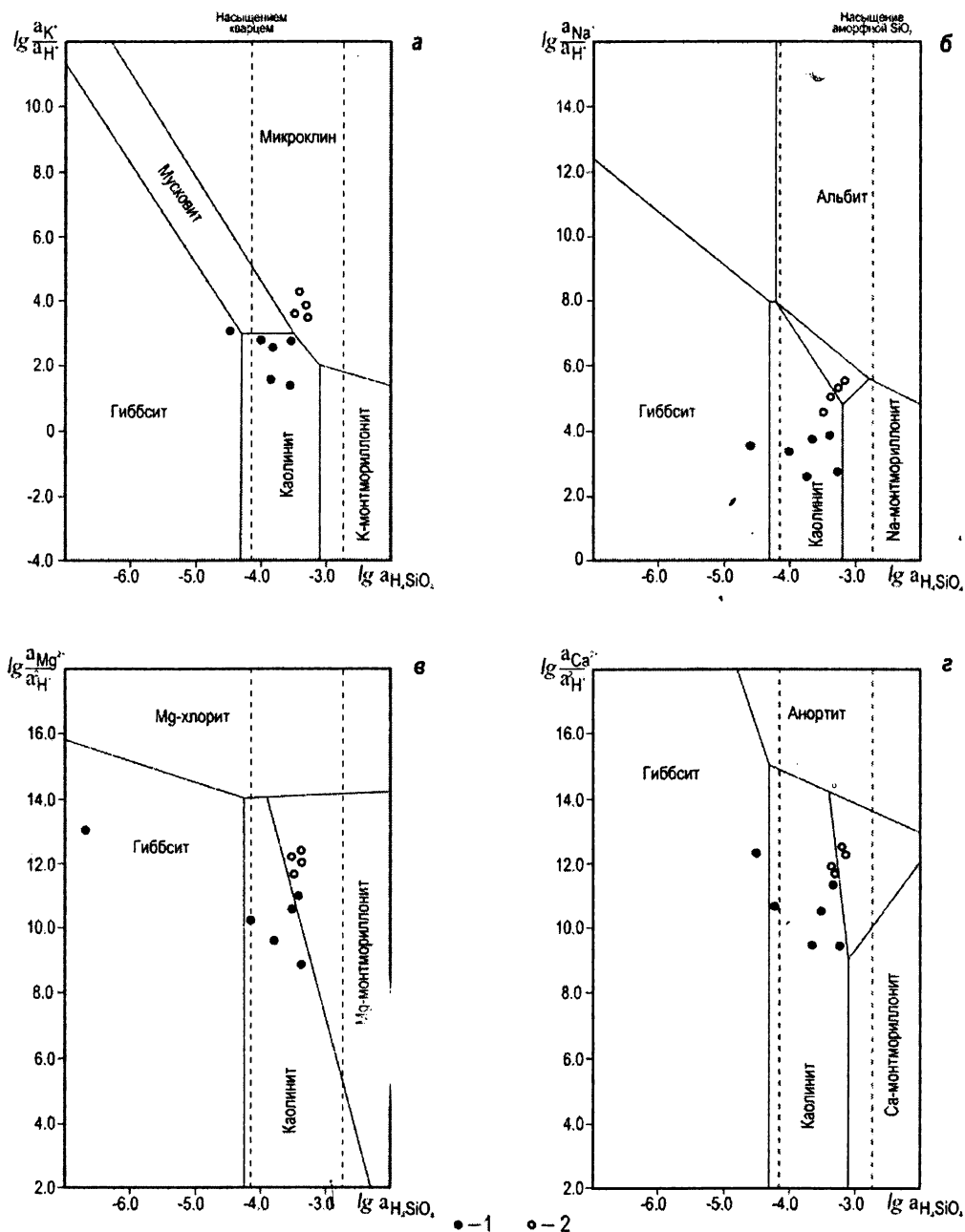


Рис. 6-2. Диаграммы равновесия породообразующих силикатов в координатах активностей при 25 С и 1 атм с данными состава подземных вод, контролирующих экзогенные процессы.

Системы: а – $HCl-H_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; б – $HCl-H_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$; в – $HCl-H_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$; г – $HCl-H_2O-CuO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$.

Подземные воды: 1 – зон горной, избыточного и достаточного увлажнения; 2 – зон недостаточного увлажнения и сухой.

элементы, которые формируют ее химический состав и участвуют в совместном массопереносе подземных вод и растворенных в них веществ.

Масштабы химического выветривания

Итогом всех химических реакций, реализуемых между водой и породой, в зоне выветривания является, как уже сказано выше, поступление в жидкую фазу строго определенных количеств химических элементов, что дает возможность количественной оценки интенсивности подобных процессов. На основании этого Р. Гаррелсом и Д. Маккензи (1974) разработан метод стехиометрического баланса масс, позволяющий, количественно оценивать вклад тех или иных минералогических разностей, в поступление химических элементов в природные воды. Одновременно имеется возможность дать и количественную оценку масс растворенной и новообразованной в результате этого процесса пород (Зверев, 1982).

Метод стехиометрического баланса масс, использованный для приближенной количественной оценки интенсивности химического выветривания основных типов породообразующих минералов, заключается в том, что количество отдельных компонентов, содержащихся в подземных водах, балансирует с массой химических элементов, поступающих в жидкую фазу в результате полного растворения минерального вещества или его преобразования во вторичные, в основном глинистые минералы.

В первую очередь из концентраций всех рассмотренных элементов вычитается часть их, содержащаяся в атмосферных осадках (табл.6-3). В дальнейшем, исходя из соотношения между интенсивностью выноса подземными водами сульфидной и сульфатной серы (Зверев, 1982), принято, что 25% ее образуется за счет окисления сульфидов, а остальная – в результате выщелачивания сульфатов, из которых вместе с ионом SO_4^{2-} в раствор переходит эквивалентное ему количество Са. Весь хлор и эквивалентная ему масса Na поступает в жидкую фазу в результате выщелачивания галогенов. Оставшийся Са и равная его трети часть магния (примерное соотношение Са и Mg в карбонатных породах) образуется в результате растворения известняков и доломитов. Весь калий, остаток натрия и эквивалентное им количество SiO_2 переходит в подземные воды при преобразовании полевых шпатов и плагиоклазов и, наконец, остаток магния и соответствующее ему количество SiO_2 поступает в жидкую фазу при изменении пироксенов, амфиболов, хлоритов и других магнийсодержащих минералов.

В качестве примера в главе приводится стехиометрический гидрогеохимический баланс модели химического выветривания в зоне достаточного увлажнения Европейской России (табл. 6-3), выполненный на основании средних химических анализов атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена. Из расчетов следует, что основными изменяемыми породами являются карбонаты (0,164 г/л), полевые шпаты и плагиоклаз (0,045 г/л), а так же сульфаты (0,043 г/л).

Серия подобных балансовых моделей для основных ландшафтно-климатических зон позволила оценить интенсивность химического выветривания на территории Европейской России, выраженных как в г/л (табл. 6-4), так и определить общие масштабы химического выветривания в 10^{12} г/год (табл. 6-5).

Таблица 6-3
Стехиометрический гидрогеохимический баланс модели подземного химического выветривания в зоне достаточного увлажнения

Составляющие баланса	Компоненты, моль/л										Количество измененной породы	
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	моль/л	г/л		
Исходные данные	Подземные воды	0,387	1,575	0,576	0,260	0,474	3,335	0,329				
	Атмосферные осадки	0,015	0,020	0,010	0,031	0,048	0,045	0				
Подземные воды за вычетом атмосферных осадков	0,023	0,367	1,550	0,566	0,229	0,426	3,280	0,329				
Окисление сульфидов						0,106			0,106	0,015		
Растворение хлоридов		0,229			0,229				0,229	0,013		
Растворение сульфатов			0,320			0,320			0,320	0,043		
Растворение карбонатов			1,230	0,406			1,636		1,636	0,164		
Преобразование полевых шпатов и плагиоклазов	0,023	0,138					0,161	0,161	0,161	0,045		
Преобразование других алюмосиликатов				0,160			0,160	0,160	0,032	0,015		

Таблица 6-4
Интенсивность химического выветривания минерального вещества подземными водами на территории Европейской России, г/л

Минеральное вещество	Ландшафтно – климатические зоны						Территория Европейской России
	Избыточного увлажнения		Достаточного увлажнения		Недостаточного увлажнения		
	Сухая	Горная	Бессточных бассейнов	Сухая	Горная	Бессточных бассейнов	
Сульфиды	0,014	0,015	0,015	0,021		0,018	0,068
Хлориды	0,020	0,013	0,060	0,060	0,678	0,011	3,021
Сульфаты	0,042	0,043	0,250	0,250	1,511	0,049	2,658
Карбонаты	0,102	0,164	0,324	0,324	0,232	0,101	1,823
Полевые шпаты и плагиоклазы	0,034	0,045	0,015	0,015	0,013	0,077	0,184
Другие алюмосиликаты	0,005	0,015	0,003	0,003	0,002	0,050	0,075
Всего	0,217	0,295	0,673	0,673	2,436	0,306	7,829
Массопоток подземных вод, 10 ¹⁵ т/год	87,23	69,48	11,01	11,01	2,2	25,4	196,22

Таблица 6-5
Масштабы химического выветривания минерального вещества подземными водами на территории Европейской России, 10^{12} г/год

Минеральное вещество	Ландшафтно – климатические зоны					Территория Европейской России
	Избыточного увлажнения	Достаточного увлажнения	Недостаточного увлажнения	Сухое	Бессточных бассейнов	
Сульфиды	1,22	1,04	0,23			2,95
Хлориды	1,74	0,90	0,66	1,49	2,01	7,08
Сульфаты	3,66	2,98	2,75	3,32	0,68	14,63
Карбонаты	8,80	11,39	3,56	0,51	0,81	27,72
Полевые шпаты и плагиоклазы	2,96	3,12	0,16	0,03		8,22
Другие алюмосиликаты	0,43	1,04	0,03	0,01		2,78
Всего	18,90	20,47	7,39	5,36	3,50	63,38
Площадь, 10^3 км ²	1421,5	1259,0	548,5	77,0	118,5	3511,0

Полученные данные хорошо иллюстрируют рисунке 6-3, который показывает, что наибольший переход сульфатов и хлоритов в единицу объема жидкой фазы характерен для сухой зоны, где широко развиты процессы континентального засоления (табл. 6-2). Процессы химического выветривания силикатов и алюмосиликатов наиболее активно реализуются в горной зоне, превосходя по масштабам почти на порядок значения для других зон (табл. 6-4).

Используя этот же принцип, имеется возможность подойти и к глобальной оценке интенсивности химического выветривания и скорости образования вторичных продуктов, с тем, чтобы сопоставить полученные значения с реальными массами соответствующих осадочных пород, накопившихся в земной коре к настоящему времени.

В основу подобной оценки положены результаты изучения глобального гидрогеохимического баланса – количественной оценки массопотоков химических элементов в современной гидросфере и процессов их формирования.

Итоговые расчеты стехиометрического баланса масс, конечные результаты которых приведены в табл. 6-6, выполнены отдельно для подземных вод, разгружающихся как непосредственно в моря и океаны, в речную сеть в пределах континентов и в депрессиях в рельефе в бессточных областях, а также для вод, формирующихся непосредственно в поверхностных условиях. Она показывает, что основная масса химических элементов поступает в океанические бассейны в результате процессов взаимодействия природных вод с минеральным веществом горных пород, которое является источником химических элементов, как выносимых в моря и океаны, так и накапливающихся в аридных районах в ходе континентального засоления (Зверев, 1999).

На основании этих данных оценена интенсивность преобразования алюмосиликатов на континенте, которая составляет $3,1 \cdot 10^{15}$ г/год (табл. 6-7). Она позволяет судить о темпах химического выветривания на ранних этапах развития Земли, когда растворимых осадочных пород еще не существовало. С достаточной условностью распространяя ее на время существования Земли, составляющее $4 \cdot 10^9$ лет, получим, что за этот период могла бы быть преобразована масса пород в 5 раз большая массы современной осадочной оболочки и сопоставляемая с массой земной коры в целом.

Интенсивность растворения сульфатов и карбонатов по этим же данным равна соответственно $0,87 \cdot 10^{15}$ г/год и $1,98 \cdot 10^{15}$ г/год. Следовательно, вся масса находящихся в осадочной оболочке сульфатов могла быть выщелочена за $22 \cdot 10^6$ лет, т.е. начиная с миоцена, а карбонатов – за $252 \cdot 10^6$ лет, т.е. начиная с карбона.

Оценена также масса солей, участвующая в континентальном засолении, которая составляет $4,27 \cdot 10^{15}$ г/год. Из этой величины на хлоридное засоление приходится $0,66 \cdot 10^{15}$ г/год, на сульфатное – $1,25 \cdot 10^{15}$ г/год и на содовое – $2,01 \cdot 10^{15}$ г/год.

Метод стехиометрического баланса масс позволяет оценить не только интенсивность химического выветривания, но и определить массу образующихся при этом вторичных продуктов (табл. 6-6). В качестве расчетной модели рассмотрены реакции преобразования полевых шпатов, плагиоклазов и других алюмосиликатов с водой до каолинита. В результате этой реакции из каждого моля алюмосиликата, приближенно, образуется 0,75 моля каолинита и 1 моль окиси кремния.

В итоге получается, что в результате процессов растворения и последующего гид-

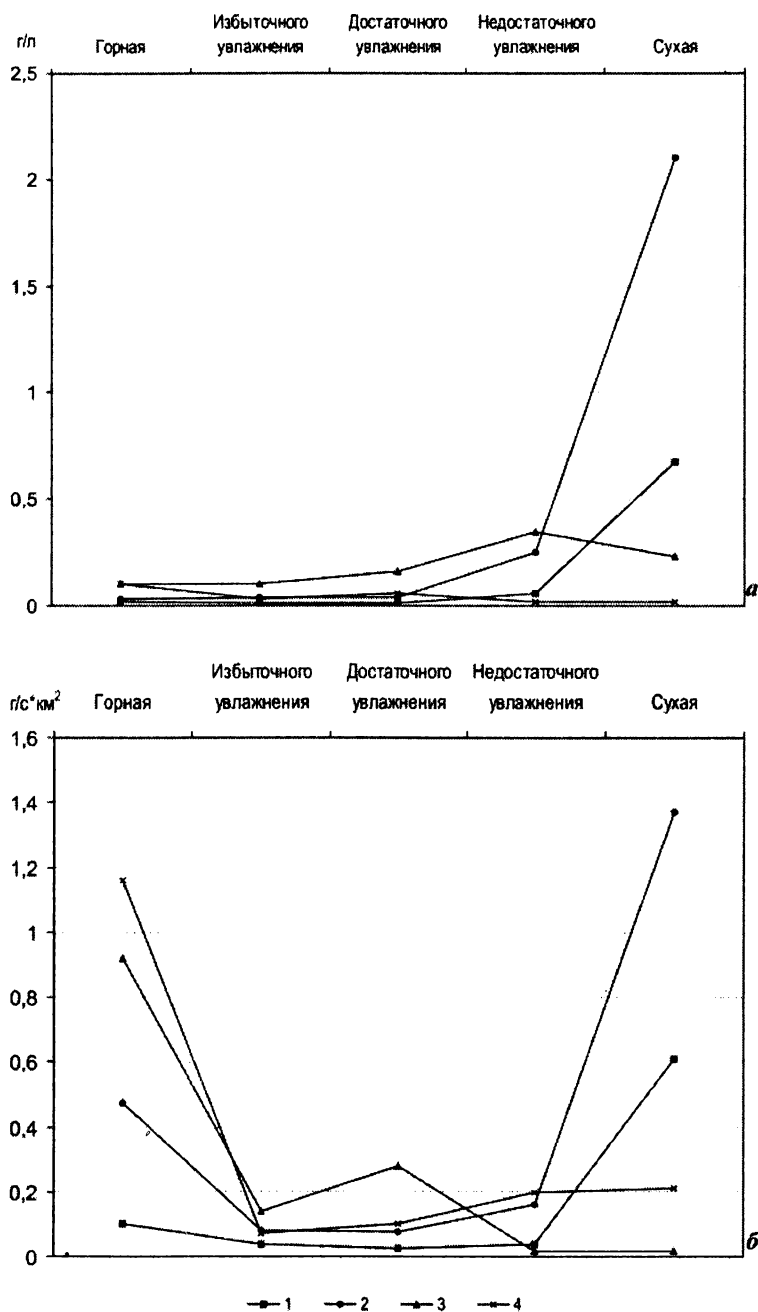


Рис. 6-3. Интенсивность (а) и удельная интенсивность (б) химического выветривания основных породообразующих групп минералов подземными водами в различных ландшафтно-климатических зонах Европейской России.

1 – хлориды, 2 – сульфаты, 3 – карбонаты, 4 – силикаты.

Таблица 6-6
Интенсивность современного химического выветривания и засоления континентов, 10¹⁵ г/год

Процессы преобразования и масса вещества	Интенсивность процесса под влиянием				Интенсивность		
	Выветривания		Аккумуляции		Выветривания	Засоления и новообразования	
	Подземного стока в океаны	Подземного стока на континенте	Собственно поверхностного стока	Подземного стока бессточных районов			
Масса воды	2,2·10 ¹⁸	7,9·10 ¹⁸	36,8·10 ¹⁸	0,41·10 ¹⁸	—	—	
Окисление сульфидов	0,048	0,024	0,184	—	0,256	—	
Растворение и осаждение хлоридов	0,156	0,103	0,257	-0,658	0,516	-0,658	
Растворение и осаждение сульфатов	0,222	0,094	0,552	-1,254	0,868	-1,254	
Осаждение соды	—	—	—	-2,011	—	-2,011	
Растворение и осаждение карбонатов	0,146	0,584	1,251	-0,347	1,981	-0,347	
Растворение полевых шпатов и плагиоклазов	0,482	0,948	1,288	—	2,718	—	
Растворение пироксенов и других силикатов	0,145	0,126	0,110	—	0,381	—	
Масса осажженной породы	—	—	—	-4,270	—	-4,270	
Масса растворенных силикатов и алюмосиликатов	0,627	1,074	1,398	—	3,099	—	
Масса новообразованных пород	Глины	0,291	0,570	0,772	—	—	1,633
		Кремнистые породы	0,118	0,213	0,294	—	—

рогенного формирования вторичных продуктов, определяющих химическое выветривание за год, образуется $1,63 \cdot 10^{15}$ г глинистых минералов и $0,62 \cdot 10^{15}$ г окиси кремния.

С достаточной условностью, распространяя полученные значения на фанерозой, т.е. на время образования всей массы современной осадочной оболочки, можно получить, что за последние $550 \cdot 10^6$ лет могло образоваться $9,31 \cdot 10^{23}$ г глинистых минералов и $3,56 \cdot 10^{23}$ г окиси кремния в виде кварца, опала и т.п. По данным А.Б. Ронова (1980), масса глинистых и песчаных пород осадочной толщи составляет соответственно $8,83-9,70 \cdot 10^{23}$ г и $4,9 \cdot 10^{23}$ г. Сопоставление этих величин с массами аналогичных минеральных образований, которые должны были или скорее могли бы сформироваться за фанерозой, показывает, что они, особенно для глинистых пород, достаточно близко совпадают друг с другом.

Это является достаточно веским доказательством, выдвинутого выше предположения, что практически все глинистые породы и по крайней мере 50% песчаных пород современной осадочной оболочки являются прямыми гидрогенными образованиями, т.е. представляют собой продукт процессов взаимодействия природных вод с изверженными горными породами за период примерно 550 млн лет, т.е. за время реального образования современной осадочной оболочки.

Выполнена сравнительная оценка интенсивности современного химического выветривания на различных уровнях гидросферы (табл. 6-8), которое показывает, что

Таблица 6-7

Интенсивность преобразования и новообразования горных пород осадочной толщи континентального блока земной коры

Горные породы	Скорость преобразования (выветривания и растворения), 10^{15} г/год	Время реализации процесса, 10^6 лет	Было преобразовано, 10^{24} г
Первичные силикаты и алюмосиликаты	3,099	570	1,766
Карбонаты	1,981	252	0,50
Эвапориты	0,868	22	0,03
Горные породы	Скорость новообразования, 10^{15} г/год	Новообразовано за фанерозой, 10^{24} г	Современное содержание*, 10^{24} г
Глины и глинистые сланцы	1,633	0,931	1,06
Пески, песчаники, кремнистые породы	0,625	0,356	0,58
Карбонаты	—	—	0,41
Эвапориты	—	—	0,03

* По А.Б. Ронову, А.А. Ярошевскому и А.А. Мигдисову (1990)

Таблица 6-8

Сравнительная оценка интенсивности химического выветривания

Уровень гидросферы	Интенсивность химического выветривания, г/с·км ²		
	сульфатных пород	карбонатных пород	силикатных пород
Локальный	19,9	6,9	2,3
Региональный (Европейская Россия)	0,13	0,25	0,10
Глобальный	0,18	0,41	0,66

для отдельных специфических районов она, как и массопотоки химических элементов, может на порядок превышать ее региональные и глобальные значения. Причем в первые для Европейской части России интенсивность выветривания всех рассмотренных типов породообразующих горных пород примерно в 2 раза ниже фоновых, что вполне естественно, так как максимальное значение химического выветривания в горных районах и зоне тропиков, снижалась по мере движения на север.

Кинетика процессов химического выветривания

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 другие) 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.

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 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ или $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$, необходимо оценить массу подземных вод, одновременно находящихся в изучаемом массиве горной породы и взаимодействующих с минеральным веществом, т.е.

$$R = (dC/dt) = (M_{\text{пхв}}S/V) \quad (6-1)$$

где $M_{\text{пхв}}$ – вынос химических элементов подземными водами, $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ (или км^2); S – площадь изученного массива горных пород; V – объем подземных вод, реагирующих с минеральным веществом, см^3 ; R – скорость процесса взаимодействия $\text{г}/\text{см}^3\cdot\text{с}$. Используя эту зависимость, можно сделать попытку оценить кинетику взаимодействия природных вод с различными типами горных пород. Расчеты выполнены на примерах более или 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. 6-4); 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% .

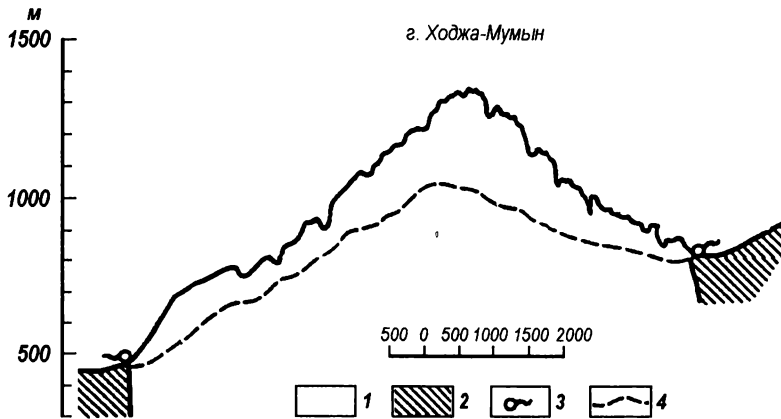


Рис. 6-4. Схематический гидрогеологический разрез соляной горы Ходжа-Мумын (по Г.В.Короткевичу, 1970)

1 — каменная соль; 2 — нерастворимые породы; 3 — места выходов источников; 4 — положение подошвы водопроницаемой соли

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 $530 \cdot 10^9$ г NaCl с интенсивностью 350 г/(км²·с). От этой величины по уравнению (6-1) легко перейти к оценке скорости растворения галита, которая составляет $1,3 \cdot 10^{-9}$ г/(см³·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 кепрока. Мощность водоносного горизонта равна 15 м, трещиноватость — 5%. Разгружающимися подземными водами, имеющими минерализацию в верхней части водоносного горизонта 2–3 г/л, а на поверхности соли — 320 г/л, с площади 250 км² выносятся около $7 \cdot 10^{11}$ г NaCl. Таким образом, интенсивность выщелачивания составляет 25 г/км²·с. Собственно же скорость растворения NaCl, оцениваемая скоростью поступления в раствор Na, составляет $1,32 \cdot 10^{-10}$ г/см³·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 30–40 м выше уровня поверхности надпойменной террасы (рис. 6-5). Выше залегают 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 км² равен 7,9 л/с, а вынос гипсов — $4,01 \cdot 10^9$ г/год. Таким образом, интенсивность выщелачивания гипсов равна

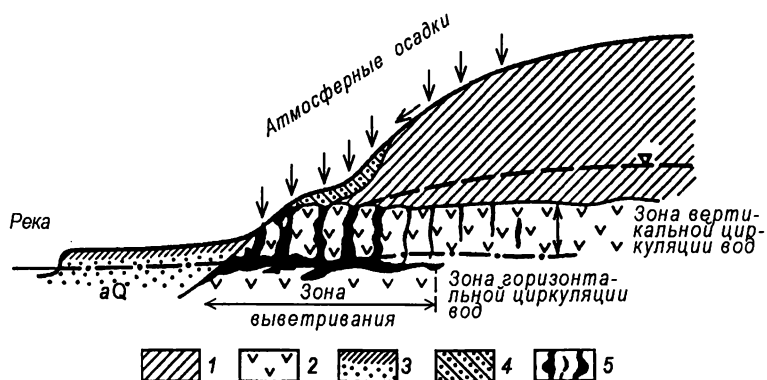


Рис. 6-5. Схематический разрез закарстованного участка склона долины р. Уфы (по Г.Г. Скворцову, 1956)

1 – породы красноцветной толщи (мергели, песчаники, мергелеподобные глины); 2 – гипсы; 3 – аллювиальные отложения; 4 – дельвий; 5 – трещины и пустоты в гипсах

25,6 г/(км²·с), а скорость их растворения, определяемая скоростью поступления в раствор Са, – 0,5·10⁻¹⁰ г/см³·с.

В долине р. Оки в районе г. Дзержинска толща гипсов залегает ниже уровня реки под мощными водонасыщенными аллювиальными отложениями (рис. 6-6). 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.

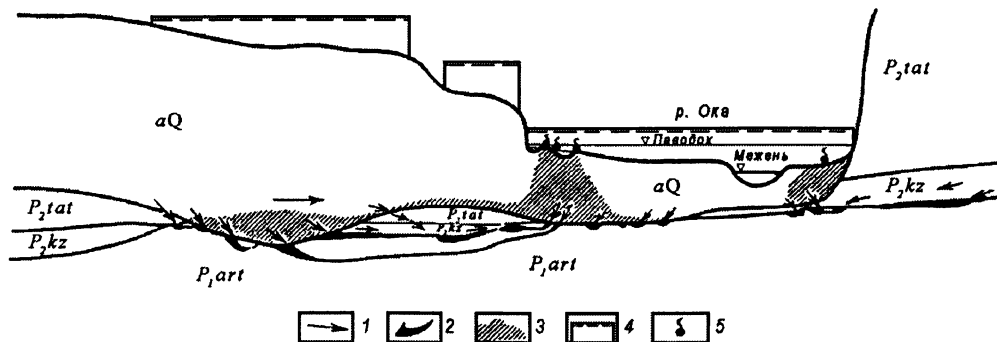


Рис. 6-6. Схема развития гипсового карста на Русской платформе (нижнее течение р. Оки)

1 – направление движения неравновесных с гипсом подземных вод выщелачивающих 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

Кинетика растворения кальцита в природных условиях оценена на примерах выщелачивания меловых карбонатных отложений Юго-Западного Кавказа (рис. 6-7) и нижнекаменноугольных известняков Центральной части Русской платформы (рис. 6-8) (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

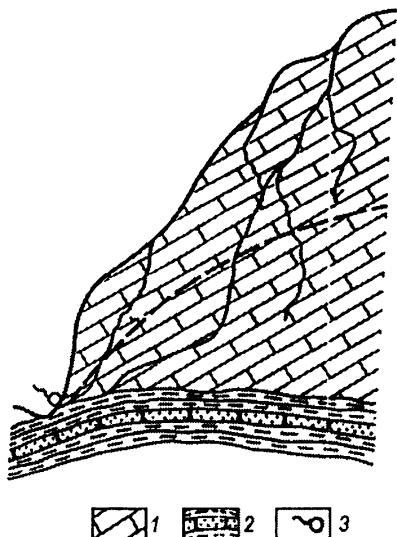


Рис. 6-7. Схематический разрез участка дренирования карбонатных пород южного склона Большого Кавказа.

1 – известняки нижнего мела; 2 – вулканогенно-осадочные отложения байоса; 3 – места выхода подземных вод

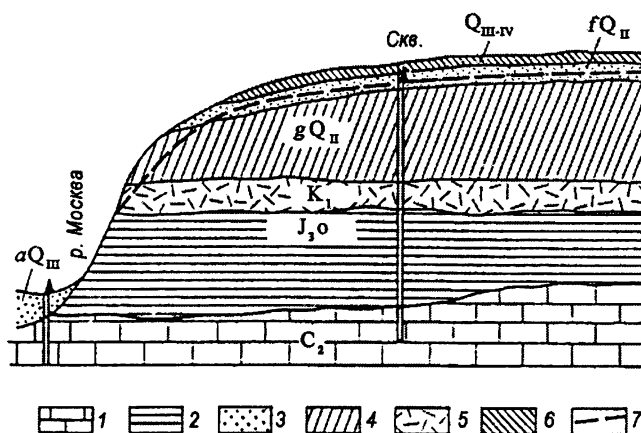


Рис. 6-8. Схематический разрез участка дренирования карбонатных пород на Русской платформе (долина р. Москва)

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

чивания 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. 6-9. 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 массива. Количественно скорость растворения изменяется для рассмотренных минералов на пять порядков.

Полученные скорости растворения галита, гипса и кальцита фактически соответствуют скорости развития карстового процесса в соляных, сульфатных и карбонатных породах, который (карст) по существу является частным случаем химического выветривания.

Инконгруэнтное растворение порообразующих силикатных и алюмо-силикатных 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. 6-9), результаты определения интенсивности химического выветривания которых приведены в табл. 6-10 (Зверев, 1983).

Скорости растворения отдельных минералов, входящих в состав изученных массивов горных пород, оценивались по количеству SiO₂, перешедшего в 1 см³ раствора за 1 с. Количество SiO₂ 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 (6-1) удалось подсчитать скорость растворения отдельных групп алюмосиликатов (табл. 6-11). Расчеты показали, что наибольшей ско-

Таблица 6-9

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	1,3·10 ⁻⁹	25	1,32·10 ⁻¹⁰
CaSO ₄	2	25,6	0,5·10 ⁻¹⁰	4,05	0,12·10 ⁻¹¹
CaCO ₃	0,1	2,41	0,48·10 ⁻¹²	0,25	0,2·10 ⁻¹³

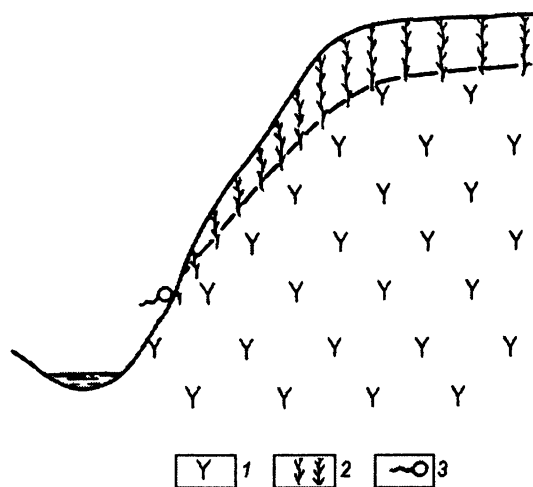


Рис. 6-9. Схематический разрез участка дренирования изверженных пород в Западной Грузии
1 – изверженные породы; 2 – выветрелая зона; 3 – места выхода подземных вод

Таблица 6-10

Интенсивность химического выветривания

Порода	Минерал	Количество измененного или новообразованного минерального вещества					
		Граниты Дзируль-ского массива		Сиенит-диориты бассейна р. Бжуджа		Авгит-диабазовый порфирит бассейна р. Чак-висцкали	
		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
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

ростью растворения обладают плагиоклазы (10^{-13} – 10^{-14} молей/см³·с) и пироксены (10^{-13}), далее идут полевые шпаты (10^{-14}) и биотит (10^{-15} – 10^{-16} молей / см³·с). В целом эта зависимость хорошо согласуется с общепринятой классификацией устойчивости минералов и приведенными в табл. 6-11 константами скорости растворения экспериментальных алюмосиликатов.

Таблица 6-11

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	Плагиоклазы	35,3	2·10 ¹¹	0,291	6,4·10 ⁻¹³	(1,07·10 ⁻¹⁴)	5,6·10 ⁻¹³ —1,19·10 ⁻¹⁵	9,5·10 ⁻¹²
	Микроклин	26,8	2·10 ¹¹	0,216	4,8·10 ⁻¹³	(0,8·10 ⁻¹⁴)	1,67·10 ⁻¹⁶	0,6·10 ⁻¹²
	Биотит	26,8	2·10 ¹¹	0,008	0,8·10 ⁻¹⁴	(3,0·10 ⁻¹⁶)	—	—
Сиенит-диорит	Плагиоклазы	19,9	15·10 ¹¹	0,310	0,5·10 ⁻¹²	(0,85·10 ⁻¹⁴)	5,6·10 ⁻¹³ —1,19·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹²
	Анортоклаз	74,2	13·10 ¹¹	0,347	0,57·10 ⁻¹²	(0,95·10 ⁻¹⁴)	—	—
	Биотит	3,3	1,5·10 ¹¹	0,010	1,65·10 ⁻¹⁴	(2,75·10 ⁻¹⁶)	—	—
Порфирит	Плагиоклазы	49,0	3·10 ¹¹	1,030	1,32·10 ⁻¹²	(2,2·10 ⁻¹⁵)	5,6·10 ⁻¹³ —1,19·10 ⁻¹⁰	1,3·10 ⁻¹¹
	Микроклин	2,0	3·10 ¹¹	0,09	1,28·10 ⁻¹²	(2,14·10 ⁻¹⁴)	1,67·10 ⁻¹⁶	0,6·10 ⁻¹²
	Пироксены	35,1	3·10 ¹¹	1,240	156·10 ⁻¹²	(2,6·10 ⁻¹³)	1,4·10 ⁻¹⁴ —1,2·10 ⁻¹⁶	0,8·10 ⁻¹²
	Хлорит	8,9	3·10 ¹¹	0,011	1,44·10 ⁻¹³	(2,4·10 ⁻¹⁵)	—	—

Для сопоставления наших результатов с экспериментальными скорость растворения была рассчитана с использованием экспериментальной константы скорости растворения при $\text{pH}=5$ (см. табл. 4-4). 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 $\text{pH}=7 - 7,5$.

Можно считать, что согласие между значениями растворения алюмосиликатов, полученным 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.

Подводя итоги рассмотрению роли подземных вод в развитии экзогенных процессов, можно заключить, что наибольшее значение имеет химическое выветривание, контролируемое взаимодействием подземными водами зоны активного водообмена с минеральным веществом горных пород верхних частей земной коры. Частным случаем химического выветривания является карстовый процесс, развивающийся в хорошо растворимых галогенных, сульфатных и карбонатных пород.

Геохимическая деятельность косвенно влияет и на другие экзогенные процессы, способствуя разрушению цемента и подготавливая породу к дальнейшему механическому преобразованию (разжижению глин и т.п.). Механическая деятельность подземных вод практически полностью контролирует суффозию и во многом способствует развитию оползневых процессов.

ГЛАВА 7

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И ОСАДОЧНЫЙ ПРОЦЕСС

Осадочный процесс, включающий в себя последовательно сменяющие друг друга стадии выветривания, мобилизацию седиментации, диагенеза, катагенеза, метагенеза (три последние объединяются понятием литогенеза) и метаморфизма (Пустовалов, 1956; Вассоевич, 1957, Страхов; 1960–1962, 1963; Коссовская, Шутов, 1963; Логвиненко, 1968; Холодов, 1983 и другие), реализуется при постоянном присутствии флюидной фазы – природных вод. Выветривание, как было показано выше, во многом определяется подземными водами зоны активного водообмена. Еще большее значение подземные воды имеют в ходе эволюции осадка до породы. В процессе которой захваченные при осадкообразовании иловые свободные, а так же физически и химически связанные воды постепенно переходят в свободное состояние под влиянием возрастающих давления и температуры.

Массы природных вод и процессы седименто- и литогенеза

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 его реализации.

Современное поверхностное химическое выветривание и гипергенез происходят 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 выветривания и гипергенеза, проконтактирует с $258,5 \cdot 10^{21}$ г воды.

Глубинное химическое выветривание и гипергенез контролируются 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 в расчетов 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 химическом выветривании и гипергенезе, принята величина подземного стока с континентов. Время существования зоны 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 процессах преобразования горных пород участвует $135,6 \cdot 10^{24}$ г воды.

Данные о массах воды, участвующих в химическом выветривании, гипергенезе и в других процессах седименто- и литогенеза, приведены в табл. 7-1, где также показана интенсивность водообмена на единицу площади и объема.

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 золотого 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. По мнению Н.М. Страхова (1963), собственно диагенетические процессы протекают 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 (рис. 7-1) 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 выветривания, 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 другие, 1981), однако количественная оценка его до настоящего времени не проводилась. Наиболее интенсивно процессы гидратации протекают на этапе выветривания и в какой-то степени в диагенезе.

Выше было показано 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 рас-

Таблица 7-1
Приближенная оценка динамики подземных вод в процессах выветривания, седименто- и литогенеза и метаморфизма

Стадия	Время ре- лизации, лет	Площадь, 10 ⁶ км ²	Средняя мощность, м	Объем поро- ды, г	Масса поро- ды, г	Вода, контактирующая с породой, г	
						гравитацион- ная	химически связанная
Выветривание поверхностное глубинное	5,5·10 ³	135	0,5	67,5·10 ³	121,5·10 ¹⁸	258,5·10 ²¹	-0,286·10 ¹⁸
	134·10 ⁶	135	875	118,1·10 ⁶	295,2·10 ²¹	135,6·10 ²⁴	-0,894·10 ²¹
Диатогенез морской	0,52·10 ⁶	64	100	6,4·10 ⁶	12,8·10 ²¹	—	1,12·10 ²¹
	100·10 ⁶	297	400	120,7·10 ⁶	190·10 ²¹	—	43,2·10 ²¹
Ранний катагенез платформенный геосинклинальный	98·10 ⁶	22,8	1812	41,40·10 ⁶	102,5·10 ²¹	10,97·10 ²¹	7,79·10 ²¹
	23·10 ⁶	12,5	1630	20,40·10 ⁶	50,1·10 ²¹	29,97·10 ²¹	3,31·10 ²¹
Поздний катагенез платформенный геосинклинальный	178·10 ⁶	26,9	2791	75,30·10 ⁶	185·10 ²¹	0,16·10 ²¹	6,51·10 ²¹
	73·10 ⁶	15,7	3229	50,76·10 ⁶	128,1·10 ²¹	0,44·10 ²¹	4,85·10 ²¹

Таблица 7-1 (продолжение)

Стадия	Интенсивность водообмена, г/(год·км ²)		Интенсивность водообмена, г/(год·км ³)	
	гравитационного физически свя- занного	химически свя- занного	гравитационного физически свя- занного	химически свя- занного
выветривание поверхностное глубинное	0,5·10 ¹²	—	0,37·10 ⁶	—
	0,074·10 ¹²	—	-0,49·10 ⁶	—
Диатогенез морской	—	0,03·10 ⁹	0,6·10 ¹⁵	-0,77·10 ⁹
	—	1,44·10 ⁶	0,085·10 ¹²	-0,56·10 ⁶
Ранний катагенез платформенный геосинклинальный	4,8·10 ⁶	3,46·10 ⁶	—	0,3·10 ⁹
	104·10 ⁶	11,52·10 ⁶	3,8·10 ⁶	0,004·10 ⁹
Поздний катагенез платформенный геосинклинальный	0,04·10 ⁶	1,36·10 ⁶	63,7·10 ⁶	—
	0,38·10 ⁶	4,23·10 ⁶	0,053·10 ⁶	0,328·10 ⁶
			0,118·10 ⁶	1,308·10 ⁶
			0,486·10 ⁶	0,685·10 ⁶

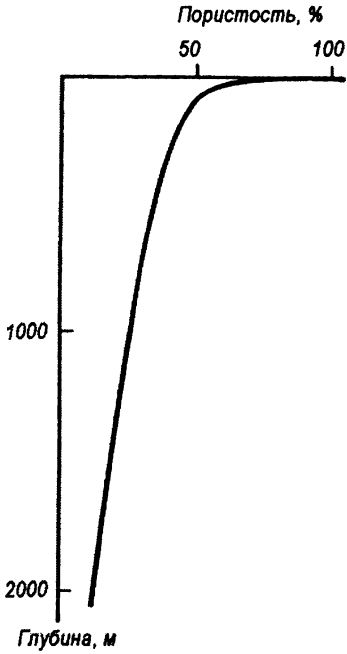


Рис. 7-1. Изменение пористости донных океанических осадков (по: Г.Хорну, 1972)

ходуется 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 при-

мом 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 (табл. 7-1).

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.

На основании этого можно очень приблизительно оценить баланс захватываемых и освобождающихся физически и химически связанных вод в ходе выветривания и литогенеза (табл. 7-2).

В процессе гидратации в ходе выветривания 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 диагенеза, катагенеза и метаморфизма выделяется $345 \cdot 10^{12}$ г/год химически связанной и $4,4 \cdot 10^{15}$ г/год физически связанной воды.

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 физи-

Таблица 7-2

**Составляющие ориентировочного баланса подземных вод,
участвующих в осадочном процессе**

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
Выветривание поверхностное глубинное	135	$67,5 \cdot 10^3$	$121,5 \cdot 10^{18}$	$47,0 \cdot 10^{18}$	–	$-0,052 \cdot 10^{15}$
	135	$118,1 \cdot 10^6$	$295 \cdot 10^{21}$	$10,1 \cdot 10^{18}$	–	$-0,067 \cdot 10^{15}$
Диагенез морской океанический	64	$6,4 \cdot 10^6$	$12,8 \cdot 10^{21}$	–	$+1,92 \cdot 10^{15}$	$-2,688 \cdot 10^{12}$
	297	120	$190 \cdot 10^{21}$	–	$+0,43 \cdot 10^{15}$	$-5,069 \cdot 10^{12}$
Ранний катагенез платформенный геосинклинальный	100	$265,7 \cdot 10^6$	$713,7 \cdot 10^{21}$	$0,48 \cdot 10^{15}$	$+0,488 \cdot 10^{15}$	–
	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	$1565 \cdot 10^6$	$4310 \cdot 10^{21}$	–	$+20,6 \cdot 10^{12}$	$+40,7 \cdot 10^{12}$

Примечание: * Знак “–” обозначает связывание или поглощение воды, “+” – выделение.

чески 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, Холодов, Зверев, 1985).

Приведенные расчеты позволили также сравнить, как менялось количество воды, участвующей в различных этапах осадочного процесса (рис. 7-2). 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. 7-2 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

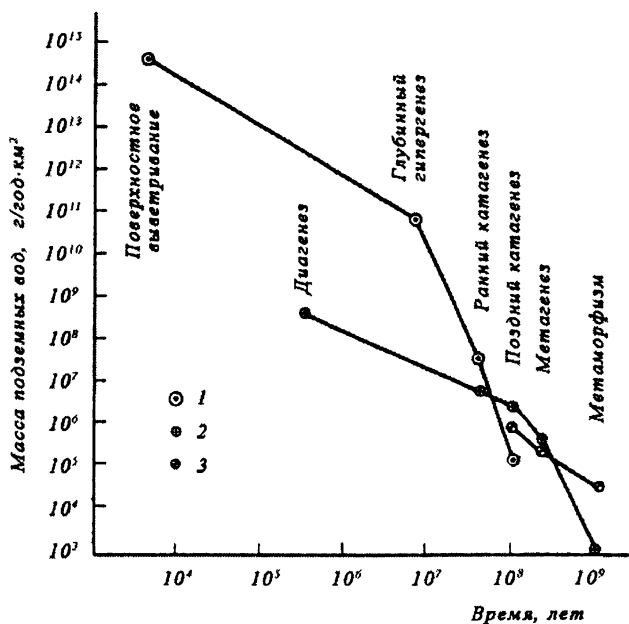


Рис. 7-2. Интенсивность водообмена на различных этапах осадочного процесса

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

освобождающиеся связанные воды длительное время остаются в толще горной породы, приводя к разуплотнению глинистого вещества (Брилинг, 1984), созданию зон аномально высоких пластовых давлений и возникновению песчаного диапиризма (Холодов, 1982).

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, характеризующем 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. 7-3).

На рис. 7-3 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- и 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.

Таблица 7-3

Соотношение между массой воды и породы на различных стадиях выветривания и литогенеза

Стадия	Масса породы, г	Масса воды, г			Соотношение между массами воды и породы, г воды/г породы		
		гравитационная	физически связанная	химически связанная	гравитационная	физически* связанная	химически* связанная
Выветривании							
поверхностное	$121,5 \cdot 10^{18}$	$258,5 \cdot 10^{21}$	–	$0,286 \cdot 10^{18}$	$2,13 \cdot 10^3$	–	$-2,3 \cdot 10^{-3}$
глубинное	$295,2 \cdot 10^{21}$	$135,6 \cdot 10^{24}$	–	$0,894 \cdot 10^{21}$	$0,459 \cdot 10^3$	–	$-3,03 \cdot 10^{-3}$
Диогенез							
морской	$2,8 \cdot 10^{21}$	–	$1,18 \cdot 10^{21}$	$0,117 \cdot 10^{18}$	–	+0,092	$+9,1 \cdot 10^{-6}$
океанический	$190 \cdot 10^{21}$	–	$43,2 \cdot 10^{21}$	$37,68 \cdot 10^{18}$	–	+0,23	$+0,19 \cdot 10^{-3}$
Ранний катагенез							
платформенный	$102,5 \cdot 10^{21}$	$10,97 \cdot 10^{21}$	$7,79 \cdot 10^{21}$	–	0,107	+0,076	–
геосинклинальный	$50,1 \cdot 10^{21}$	$29,97 \cdot 10^{21}$	$3,31 \cdot 10^{21}$	–	0,59	+0,066	–
Поздний катагенез							
платформенный	$185 \cdot 10^{21}$	$0,16 \cdot 10^{21}$	$6,51 \cdot 10^{21}$	$3,66 \cdot 10^{21}$	$0,86 \cdot 10^{-3}$	+0,035	+0,019
геосинклинальный	$128,1 \cdot 10^{21}$	$0,44 \cdot 10^{21}$	$4,85 \cdot 10^{21}$	$2,54 \cdot 10^{21}$	0,003	+0,037	+0,02
Метаморфизм							
	$4310 \cdot 10^{21}$	–	$39,14 \cdot 10^{21}$	$77,14 \cdot 10^{21}$	–	+0,009	+0,018

Примечание: *3знак “–” обозначает связывание или поглощение воды, “+” – выделение.

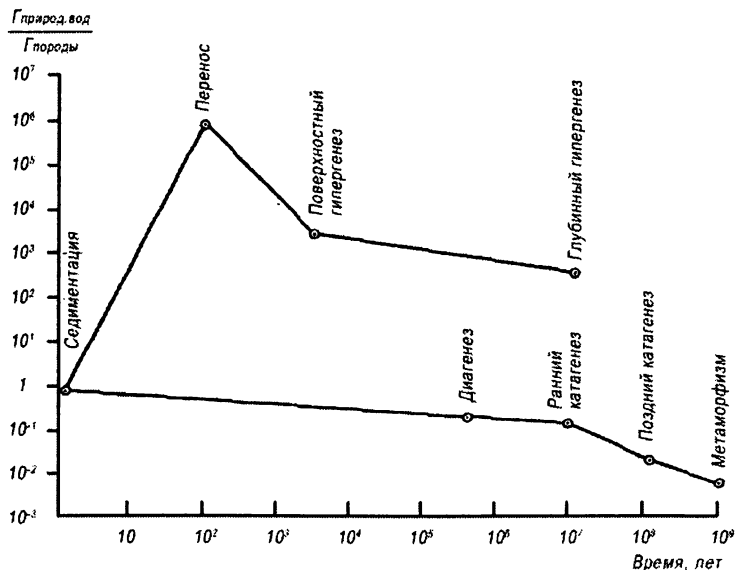


Рис. 7-3. Соотношение между массами природных вод и пород на различных стадиях осадочного процесса

Баланс подземных вод осадочного бассейна

Особенности баланса подземных вод отдельного осадочного бассейна, участвующих в осадочном процессе рассматриваются на примере Каспийского осадочного бассейна.

Массы подземных вод осадочного чехла Каспия. Впадина Каспийского моря, под которой подразумевается территория, занятая акваторией моря, вытянута в меридиональном направлении, имея длину около 1200 км, ширину – около 320 км, и площадь 374000 км². Ее северная мелководная, с глубинами порядка 5 м, часть занимает около 80000 км². Средняя – представляет асимметричную котловину площадью 138000 км² и максимальной глубиной 788 м. Южная часть Каспия представляет собой более глубокую (до 1025 м) впадину с крутыми западными и южными берегами. Ее площадь составляет 156000 км². Общая масса воды в Каспийском море достигает $0,78 \cdot 10^{20}$ г.

На территории, занимаемой современным Каспием выделяются три основных геолого-структурных элемента: в северной части – юг Прикаспийской синеклизы, в центральной – эпигерцинская Скифско-Туранская плита, а на западе и юге – зона альпийской складчатости. Последнюю целесообразно подразделить на Северо-западную часть, примыкающую к восточной оконечности Большого Кавказа и Южную – представляющую собой крупную мегавпадину, залегающую на базальтовом основании.

Это районирование и легло в основу приближенной оценки масс подземных вод в осадочном чехле Каспийского бассейна, мощность осадочных отложений в котором колеблется в широких пределах: от 5–6 км в зоне Скифско-Туранской плиты, до 30 и

более км (Лебедев и другие, 1987, Гулиев и другие, 1988) в южной мегавпадине. За нижнюю границу осадочных отложений приняты разновозрастные породы консолидированного фундамента.

Основываясь на литературных данных (Алиханов, 1978; Гулиев, Павленкова,

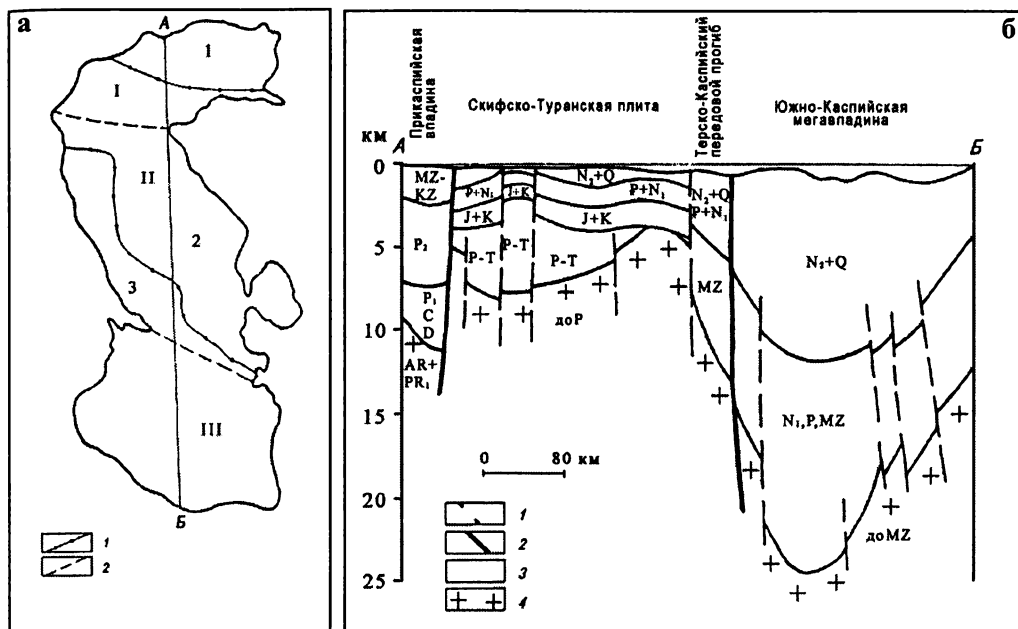


Рис. 7-4. Геоструктурные особенности осадочного чехла Каспийской впадины:
а – тектоническая и геоморфологическая схема

1 – границы тектонических структур, 2 – геоморфологические границы. Тектонические структуры: 1 – Прикаспийская впадина; 2 – эпигерцинская Скифско-Туранская плита; 3 – Область альпийской складчатости. Геоморфологические районы: I – Северный Каспий; II – Центральный Каспий; III – Южный Каспий.

б – продольный схематический разрез осадочного чехла.

1 – разрывные нарушения; 2 – трансформный разлом; 3 – осадочные породы; 4 – кристаллический фундамент

Таблица 7-4

Ориентировочные параметры осадочного чехла Каспия

	Площадь, км ²	Мощность осадочного чехла, км	Объем осадочных пород, 10 ²¹ см ³	Масса осадочных пород, 10 ²¹ г
Прикаспийская синеклиза	43200	10,5	0,454	1,135
Эпигерцинская Скифско-Туранская плита	145600	6,0	0,874	2,185
Альпийская складчатая область средней части Каспийского бассейна	41600	12,5	0,520	1,3
Альпийская складчатая область южной части Каспийского бассейна	143600	21,5	3,087	7,717
Каспийский осадочный бассейн	374000		4,935	12,337

Раджапов, 1988; Лебедев, Алексина, Кулакова и другие, 1987 и ряд других), была построена сугубо приближенная пространственная модель Каспийского осадочного бассейна, отдельные элементы которой в виде продольного разреза осадочного чехла приведены на рис. 7-4. На основании этой модели с существенным приближением были оценены средние мощности осадочного чехла для выделенных выше геологоструктурных элементов Каспийского бассейна, а также их объем и масса (табл. 7-4).

В основу количественной оценки содержания воды в осадочном чехле Каспия положена методика, использованная для приближенной оценки масс воды, имеющейся в осадочном чехле земной коры.

Содержание химически связанной воды в осадочном чехле Каспия было оценено по рассчитанным ранее (Зверев, 1993) данным о весовых процентных количествах ее в основных типах горных пород и средних их значений для платформ и геосинклиналей континентального блока земной коры, в основу которых в свою очередь легли данные А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского (Ронов, Ярошевский, 1976; Ронов 1980; Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990).

Для осадочных пород Прикаспийской синеклизы и эпигерцинской Скифско-Туранской плиты содержание химически связанных вод принято равным среднему значению для платформ – 3,15 вес. %. Для Альпийской складчатой области Центрального Каспия – среднему для геосинклиналей – 2,85 вес. %. Более сложной оказалась оценка содержания химически связанной воды для мощной осадочной толщи области Альпийской складчатости Южного Каспия. По данным И.С. Гулиева и других (1988) глины и глинистые породы в осадочном чехле Южной котловины составляют от 50 до 95%. Поэтому для расчетов условно было принято, что ~75% разреза представлено глинистыми и 25% – терригенными породами. Содержание химически связанной воды в подобных породах геосинклинальных областей по данным А.Б. Ронова (1980) соответственно составляет 4,48 и 2,62 вес. %. Таким образом, можно считать, что среднее содержание химически связанных вод в осадочной толще Южного Каспия равно примерно 4,01 вес. % (табл. 7-5).

Оценка количества свободных и физически связанных вод выполнена, исходя из условия, что они полностью занимают поровое пространство горных пород.

Выше при оценке содержания свободных и физически связанных подземных вод в осадочном чехле континентального блока земной коры, определение значений пористости основных типов горных пород было выполнено на основании анализа изменения пористости kernового материала Восточного Предкавказья (рис 1-2), граничащем с Каспийским бассейном. Поэтому эти данные с достоверностью можно достаточно уверенно использовать и для оценки содержания свободных и физически связанных вод осадочного чехла Каспия.

В оценке использован следующий принцип. Для верхних частей разреза осадочной толщи северной и центральной частей Каспия равных средней мощности осадочного чехла платформ и геосинклиналей (Ронов, 1980), средняя пористость осадочных пород принята равной значениям, полученным для этих соответствующих структур. Для платформ это соответственно 2,4 км и 22,32%, для геосинклиналей – 12,4 км и 6,06%.

Для более глубоких частей разреза Прикаспийской синеклизы и Скифско-Туранской плиты значения средней пористости были получены путем интерполяции ее

Таблица 7-5
Количественная оценка масс подземных вод, содержащихся в осадочном чехле Каспийского бассейна

	Мощность, км		Объем осадков 10 ²¹ см ³	Масса осадков 10 ²¹ г	Химически связанные воды		Свободные и физически связанные воды		Масса воды в осадочном чехле, 10 ²⁰ г
					Содержание, вес. %	Масса 10 ²⁰ г	Средняя пористость, %	Масса 10 ²⁰ г	
	Вся	По этажам							
Прикаспийская синеклиза	10,5	2,4*	0,104	1,135	3,15	0,357	22,32**	0,232	0,869
		8,1	0,350				8,0	0,280	
Эпигерцинская Скифско-Туранская плита	6,0	2,4*	0,350	2,185	3,15	0,688	22,32	0,781	1,941
		3,6	0,524				9,0	0,472	
Альпийская складчатая область средней части Каспийского бассейна	12,5		0,520	1,30	2,85	0,370	6,06	0,315	0,685
		10	1,436				30,0	4,308	
Альпийская складчатая область южной части Каспийского бассейна	21,5	11,5	1,551	7,717	4,01	3,094	6,5	1,008	8,410
			4,835					7,396	
Каспийский осадочный бассейн			4,835	12,337		4,509		7,396	11,905

Примечание: *) 2,4 км – средняя мощность осадочного чехла платформ на континенте.

**) 22,33 – средняя пористость осадочного чехла континентальных платформ.

изменения с глубиной по приведенным на рис. 1-2 кривым для глинистых, терригенных и карбонатных пород в интервале, верхней границей которого является величина средней мощности платформ – 2,4 км до реальных мощностей, подошвы осадочного чехла этих структур, которые приведены в табл. 7-5. Приняв, что содержание глинистых терригенных и карбонатных пород в разрезе примерно равны между собой, величина средней пористости осадочных пород Прикаспийской синеклизы в интервале 2,4–10,5 км была определена равной ~8%, а для интервала 2,4–6,0 км Скифско-Туранской плиты – в ~9% (табл. 7-5).

Сложнее оказалась оценка средней пористости пород, слагающих осадочных чехол Южной котловины Каспия. Как уже сказано выше, по данным И.С. Гулиева и других (1988), 50–95% осадочного чехла котловины сложено глинистыми породами, пористость которых на глубинах 9–10 км по его данным достигает 10%, т.е. в осадочном чехле впадины существуют обширные зоны разуплотнения. Осадочный чехол Южного Каспия, залегающий по геофизическим данным на базальтовом основании, по своей структуре скорее всего аналогичен осадкам окраинных морей, типа Мексиканского залива, и в силу довольно быстрого погружения, существенно отличается от континентального. Поэтому, для этой части Каспия, изменение пористости с глубиной принято аналогичным океаническому блоку земной коры и взято по данным Р. Хорна (1972), (рис. 7-1). Таким образом, в верхней части разреза осадочного чехла до глубины 10 км, пористость глинистых пород, составляющих здесь основную часть осадков, меняется от 50 до 10%, составляя в среднем 30%.

Более неопределенно изменение пористости осадочных глинистых пород в более глубоких частях бассейна. Если о ее значениях на ее верхней границе на глубине 10 км уже принято равным 10%, то для нижней – приходится допустить, что она приближается к величинам, характерным для зоны глубинного катагенеза или начального метаморфизма, т.е. ~2–3%. Таким образом средняя величина пористости нижней части разреза осадочного Южной котловины Каспия с принятыми допущениями должна быть порядка 6,5% (табл 7-5).

Конечные результаты оценки масс свободных и физически и химически связанных вод, содержащихся в осадочном чехле Каспийского бассейна и отдельных его геолого-структурных единиц их сведены в табл. 7-5 и показаны на рис. 7-5.

Таким образом, по нашим достаточно приближенным расчетам следует, что в осадочной толще Каспийского бассейна содержится $11,9 \cdot 10^{20}$ г химически и физически связанных и свободных подземных вод, из которых на последние приходится почти $7,4 \cdot 10^{20}$ г, что практически на порядок превышает массу воды Каспийского моря ($0,78 \cdot 10^{20}$ г). Следует также подчеркнуть, что существенно большая часть этих вод ($5,3 \cdot 10^{20}$ г) сосредоточена в Южной впадине Каспия (Зверев, Варванина, Костикова, 1998).

Баланс подземных вод Северного и Среднего Каспия. Территория Северного и Среднего Каспия занимает более 60% от площади современной акватории Каспийского моря. В его пределах выделяются три основных геоструктурных элемента: в северной части – юг Прикаспийской синеклизы, в центральной – эпигерцинская Скифско-Туранская плита и на юго-западе – область Альпийской складчатости. От Южного Каспия, представляющего самостоятельную геоструктурную единицу, рассматриваемая территория отделена поднятием вала Карпинского. Выделенные структуры

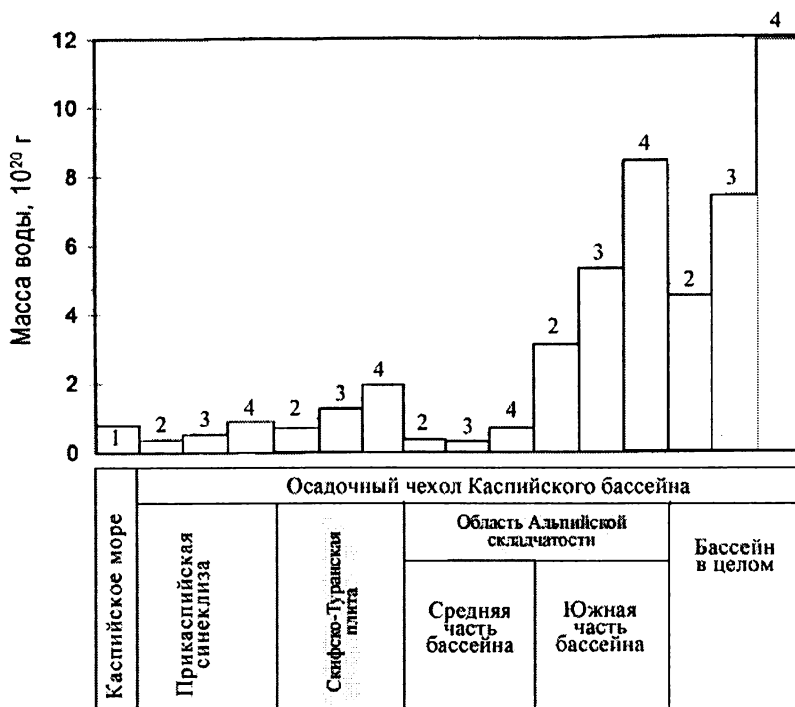


Рис. 7-5. Массы воды в Каспийском море и его осадочном чехле.

1 – Поверхностные воды; 2 – Химически связанные подземные воды; 3 – Физически связанные свободные подземные воды; 4 – Общая масса подземных вод в осадочном чехле

существенно отличаются друг от друга возрастом консолидированного фундамента и мощностью осадочного чехла (см. рис. 7-4). Самый древний кристаллический фундамент в Прикаспийской синеклизе, осадочный чехол которой сложен преимущественно терригенной и терригенно-карбонатной осадочными формациями возрастом от D до K₂. В средней части разреза осадочного чехла выделяется соленосная толща кунгурского возраста. Средняя мощность осадочных отложений Прикаспийской впадины составляет 10,5 км. Для расчета содержания сохранившихся в нем подземных вод и масс захваченных и выделившихся вод, осадочный чехол был подразделен на два этажа: верхний – кайнозойско-юрско-мезозойский, мощностью 2,4 км и нижний – триас-девонский, мощностью 8,1 км.

Эпигерцинская Скифско-Туранская плита занимает наибольшую площадь в пределах акватории современного Каспия. Осадочный чехол в ее пределах сложен в основном платформенными терригенными и в меньшей степени карбонатными отложениями возраста от P до N₂. В ее пределах выделяется верхний K₂-J этаж, средней мощностью 2,4 км и нижний – триас-пермский, со средней мощностью 3,6 км. В сумме средняя мощность осадочного чехла Скифско-Туранской плиты в пределах акватории Каспия составляет 6,0 км.

Область Альпийской складчатости Среднего Каспия представлена Терско-Каспийским передовым прогибом на домезозойском фундаменте и имеет среднюю мощ-

ность 17,5 км. Его толщи в значительной степени сложены глинистыми отложениями с прослоями известняков и мергелей.

Рассмотрение геологической истории Каспийской впадины показывает, что она тесным образом связана в основном с развитием океанических и морских бассейнов и в первую очередь Тетиса. В Северном и Среднем Каспии существовали отдельные перерывы в морском осадконакоплении. Однако, они не сыграли значительной роли в формировании осадочной толщи и поэтому для наших достаточно приближенных расчетов можно допустить постоянное морское осадконакопление, что в какой-то степени даже снизит темпы выделения свободных и физически связанных вод в этой части впадины.

Поскольку история развития Каспийской впадины тесным образом связана с эволюцией океанических и морских бассейнов, то основная масса осадочного чехла формировалась в присутствии природных поверхностных вод. Осаждаясь, минеральное вещество захватывает значительное количество физически связанных вод.

Как и при глобальной оценке (Зверев, 1993) начальное количество воды в осадке было принято для глинистых пород 72%, а для песчано-алевритистых и карбонатных – 40%. Эти же значения были взяты и для Каспийского осадочного бассейна. Соотношение между названными типами пород как с определенными допущениями следует из данных А.Б. Ронова (1980) принято равным 50,25 и 25% соответственно. Учитывая, что в процессе литогенеза глинистые породы испытывают значительное уплотнение, принято также допущение, что более древние породы нижних ярусов уплотнены в 2 раза, а более молодых верхних ярусов – в 1,5. Для расчета было принято среднее значение 1,75. Результаты расчета масс, захваченной при седиментации воды в пределах каждой из трех рассмотренных структур Северного и Среднего Каспия, приведены в табл. 7-6. Используя ранее полученные значения масс свободных и физически связанных вод, сохранившихся в осадочном чехле этих структур (Зверев, Варванина, Костинова, 1998) оценены также и массы свободных и физически связанных вод, выделившихся из осадочного чехла за время существования основных структур (табл. 7-7).

Баланс подземных вод Южного Каспия. Анализ особенностей эволюции Каспийского осадочного бассейна (Лебедев и другие, 1987) показал, что на территории Южного Каспия, начиная с юры, постоянно существовали сначала океанические, а затем и морские условия.

С начала средне плиоценового времени область Каспийского моря испытала интенсивное погружение, в результате которого сформировалась терригенная балаханская свита, являющаяся в Южном Каспии основным нефтегазоносным комплексом. Общая мощность средне плиоценовых отложения в Южном Каспии достигает 3–4 км. Возможно, что активные складчатые процессы, продолжавшиеся в Эльбурсе, Копетдаге, Малом Кавказе и Талыше в какой-то мере захватывали и центральные районы Южно-Каспийской впадины.

Начавшееся в средне плиоценовое время трансгрессивное развитие Каспия продолжалось и в позднее плиоценовое (акчагыл, апшерон). Основной зоной опускания продолжала оставаться Южно-Каспийская впадина. К этому времени относится и начало грязевулканической деятельности в Каспийском бассейне.

Несмотря на чередование трансгрессий и регрессий в бассейне Каспия в четвер-

Таблица 7-6

Баланс подземных вод осадочного чехла Каспийской впадины

	Прикаспийская синеклиза	Скифско-Туранская плита	Область Альпийской складчатости Среднего Каспия	Область Альпийской складчатости Южного Каспия	Весь бассейн
Площадь, км ²	43200	145600	41600	143600	374000
Средняя мощность осадочного чехла, км	10,5	6,0	12,5	21,5	
Объем осадочных пород, 10 ²¹ см ³	0,454	0,874	0,520	3,087	4,935
Масса осадочных пород, 10 ²¹ г	1,135	2,185	1,3	7,717	12,337
Масса воды, захваченной при седиментации, 10 ²⁰ г	3,76	7,75	4,32	24,89	40,72
Масса свободных и физически связанных вод, содержащихся в осадочном чехле, 10 ²⁰ г	0,512	1,253	0,315	5,316	7,396
Масса свободных и физически связанных вод, выделившихся из осадочного чехла, 10 ²⁰ г	3,248	6,497	4,005	19,574	33,324

Таблица 7-7

Темпы выделения свободных и физически связанных вод из осадочной толщи основных геоструктурных элементов Каспийской впадины

		Возраст толщи	Время существования толщи, млн лет	10 ¹² г/год
Прикаспийская синеклиза	Нижний этаж	D–T	410	0,641
	Верхний этаж	J–K ₂	185	0,330
Скифско-Туранская плита	Нижний этаж	P–T	285	1,532
	Верхний этаж	J–K ₂	185	1,15
Область Альпийской складчатости Среднего Каспия	Вся толща	J–K ₂	185	2,16
Область Альпийской складчатости Южного Каспия	Нижний этаж	N ₁ –J	185	7,1
	Верхний этаж	N ₂ –Q	5	126

тичное время, его Южная котловина продолжала активно погружаться. Темп погружения составлял 2–3 км/млн лет. В позднее плиоценовое время в Южном Каспии на фоне интенсивного погружения продолжался рост отдельных локальных поднятий и подвижки по связанным с этими поднятиями разломам. Тектонические движения

на дне Южного Каспия в четвертичное время сопровождались активной подводной грязевулканической деятельностью.

Активность нисходящих движений в Южном Каспии сохранилась и в антропогене, составив 2 м/тыс. лет.

Таким образом, за весь рассмотренный период современный Южно-Каспийский бассейн характеризовался морскими большей частью глубоководными условиями, которые выдерживались с начала юры и до современной эпохи. Причем если в начале существования бассейна темпы осадконакопления были сравнительно небольшими и за 180 млн лет к настоящему времени сформировалось ~15–20 км осадков, то за последние 5 млн лет скорость осадкообразования резко возросла, составив 2–3 км/млн лет.

Всего в Южно-Каспийской мегавпадине максимальная мощность осадочного чехла достигает 30 км (Гулиев и другие, 1988).

Все изложенное позволяет считать, что вся 30 км масса осадочного чехла Южного Каспия формировалась в присутствии жидкой фазы – природных поверхностных водах. Собственно седиментация – это переход мобилизованного материала из взвешенного состояния в осадок. Минеральное вещество захватывает при осаждении значительные количества физически связанных вод, которое, исходя из начальной пористости, составляет для пелитового материала 72% (Хорн, 1972), а песчано-алевритового – 40% (Лисицын, 1974). Ежегодно во внутренних морях в среднем захватывается $6,52 \cdot 10^{15}$ г, а в океанах – $0,86 \cdot 10^{15}$ г, т.е. из массы поверхностной гидросферы каждый год выводится $7,36 \cdot 10^{15}$ г воды (Зверев, 1993), которая захоранивается вместе с осадком, входит в массу осадочных пород и выделяется затем на различных этапах литогенеза в ходе его эволюции.

Попробуем использовать эти идеи для 185 млн летней истории Южно-Каспийского осадочного бассейна, для которого, как уже было сказано выше, ранее было оценено количество свободных, физически и химически связанных вод, содержащихся в настоящее время в осадочной толще Каспийского осадочного бассейна в пределах современной акватории.

Таким образом, мы смогли подойти к количественной оценке гидрогеологического баланса осадочного бассейна, классическим примером которого является Южный Каспий, вся история седиментации, как уже показано выше, достаточно четко делится на два этапа: юрско-нижнеплиоценовый, продолжавшийся 180 млн лет и среднеплиоцен-четвертичный, уложившийся в 5 млн лет.

За начальное количество воды в осадке для глинистых пород, как ранее при глобальной оценке, принято 72%, а для песчано-алевритистых и карбонатных – 40%. Соотношение между названными типами пород 50, 25 и 25% соответственно для обеих этажей осадочной толщи. Учитывая, что в процессе литогенеза глинистые породы испытывают значительное уплотнение, примем, что нижнее плиоцен-юрские породы уплотнены в 2, а средне плиоцен-четвертичные – в 1,5 раза.

Таким образом, с учетом уплотнения глинистых пород нижней плиоцен-юрской толщей за время ее формирования было захвачено $14,3 \cdot 10^{20}$ г иловых поровых вод, а средне плиоцен-четвертичной – $10,59 \cdot 10^{20}$ г.

Принятые для расчетов исходные параметры и итоговые результаты приведены в табл. 7-6.

Таким образом, получены значения масс воды, захваченных в процессе седиментации нижнего и верхнего этажей осадочной толщи и ранее оцененная масса подземных вод, сохранившихся в них к современной эпохе. Исходя из этого, было легко оценить и значение масс воды, выделившихся из соответствующих толщ в процессе литогенеза за время существования породы.

Для нижней толщи эта величина составляет $13,29 \cdot 10^{20}$ г, а для верхней – $6,28 \cdot 10^{20}$ г (рис. 7-5).

От этих значений легко перейти к оценке средних темпов выделения свободных и физически связанных вод из осадочной толщи, которая, исходя из времени существования нижнего и верхнего этажей, соответственно составляют $0,07 \cdot 10^{14}$ г/год и $1,26 \cdot 10^{14}$ г/год.

Подчеркнем еще раз, что приведенные цифры представляют собой средние значения темпов выделения подземных вод из осадочной толщи. В действительности же, темпы выделения подземных вод, исходя из особенностей эволюции осадочного бассейна в отдельные этапы его истории не были постоянными и в отдельные этапы развития должны существенно отличаться от средних, особенно для последнего средне плиоцен–четвертичного периода истории бассейна.

Полный баланс и особенности разгрузки подземных вод. Таким образом, теперь можно рассмотреть полный баланс подземных вод Каспийской впадины, приведенный в табл. 7-6.

Всего за время существования впадины осадочными породами при седиментации было захвачено более $40,7 \cdot 10^{20}$ г свободных и физически связанных вод, из которых $7,4 \cdot 10^{20}$ г сохранилось к настоящему времени. Большая же часть – $33,3 \cdot 10^{20}$ г – в ходе эволюции впадины была выделена и скорее всего поступила обратно в океанические и морские акватории. Из рис. 7-6 хорошо видно, что в пределах Северного и Среднего Каспия составляющие баланса невелики и сравнительно близки друг другу. Резко выделяется, как было ранее показано (Зверев, Костикова, 1999 а, б) Южный Каспий, на долю которого приходится примерно 2/3 массы подземных вод.

Наиболее показательными параметрами являются средние темпы выделения свободных и физически связанных вод из осадочной толщи в основных геоструктурных элементах Каспийской впадины за время существования осадочных пород (табл. 7-7). Хорошо видно, что в более молодых структурах темпы выделения подземных вод выше, достигая максимума в верхнем этаже Южной мегавпадины, где в средне плиоцен–четвертичную эпоху они достигали $126 \cdot 10^{12}$ г/год, что сопоставимо с увеличением массы воды в акватории за то же время (Зверев, Костикова, 1999 а, б).

Конечно, приведенные в табл. 7-7 цифры достаточно условны и вполне вероятно, что наиболее активно выделение физически связанных и свободных подземных вод при уплотнении древних, особенно палеозойских отложений, происходило на начальных этапах погружения осадка.

В гидрогеологическом понимании Каспийская осадочная впадина представляет собой классический элизионный бассейн. Долгое время большинство исследователей (Чепмен и другие, 1983) считали, что уплотнение осадочных горных пород и освобождение физически и химически связанных вод приводят к созданию в пределах отдельных пластов так называемых аномально высоких пластовых давлений, сохра-

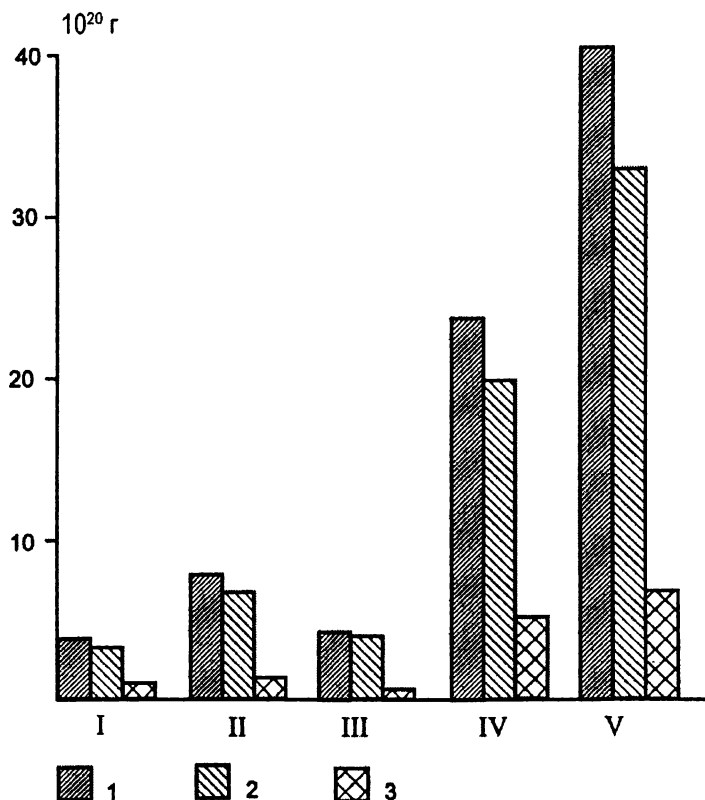


Рис. 7-6. Баланс подземных вод осадочного чехла Каспийской впадины.

Масса свободных и физически связанных вод: 1 – захваченных в ходе седиментации; 2 – выделившихся в ходе эволюции из осадочного чехла; 3 – сохранившихся в осадочном чехле к настоящему времени.

I – Прикаспийская синеклиза; II – Скифско-Туранская плита; III – Область альпийской складчатости Среднего Каспия; IV – Область альпийской складчатости Южного Каспия; V – Весь Каспийский бассейн.

няющихся в осадочном бассейне достаточно долгое время. Было так же принято, что в своей массе освобождающиеся связанные воды характеризуются латеральным движением от центра бассейна с максимальным погружением к периферии.

Однако, как показывают последние исследования (Дюнин, 1998), под собственно элизионным процессом следует понимать рассредоточенную в пространстве и во времени восходящую миграцию поровых и освобождающихся связанных вод, доля которых в единицу времени и с единицы площади в общем водном балансе гидрогеологических структур чрезвычайно мала и может играть значительную роль лишь при идеальных условиях изоляции отдельных частей разреза.

Он считает, что характерной особенностью глубоких горизонтов является преимущественно вертикальная миграция, приурочиваемая к зонам тектонических разломов, которые следует рассматривать не как узколинейную структуру. Исследования последних лет показали, что разломы – это сложные геологические тела. Ширина зоны дробления в них достигает 40 и более километров, протяженностью в несколько сот и даже начальные тысячи километров. Глубина заложения подобных зон достаточно высока и может достигать нескольких десятков километров.

В.И. Дюнин (1998) считает, что основным видом движения в глубоких водоносных горизонтах является эпизодическая восходящая локальная миграция растворов по разломам и их пересечениям, активизирующаяся в периоды увеличения тектонической активности.

Все это хорошо согласуется с идеей (Зверев, Костикова, 1999 а, б) о возможности подобных процессов в Каспийском осадочном бассейне и в первую очередь изолированной части бассейна которой является достаточно мощная толща разуплотненных пород в интервале 7–12 км в Южной мегавпадине.

Разгрузка подземных вод по периферии бассейна, которую принято считать основной для элизионных бассейнов (Чепмен, 1983) для Каспийской впадины невелика. Так в пределах Талыша было установлено (Миграция..., 1974), что имеющая элизионную природу разгрузка термальных вод вдоль разлома, отделяющего Южную впадину Каспия от горно-складчатых сооружений, составляет $2 \cdot 10^{12}$ г/год. Распространив ее на все побережье Южной мегавпадины, масса разгружающихся вод возрастет на порядок, т.е. суммарная разгрузка элизионных вод на побережье южной мегавпадины также на порядок меньше средних темпов выделения свободных и физически связанных подземных вод осадочного чехла, основная масса которых судя по всему разгружается в пределах акватории Южной мегавпадины. Причем, как уже говорилось выше, подобная разгрузка реализуется не постоянно, а в отдельные благоприятные для этого периоды, связанные с геолого-тектонической активностью региона.

Сравнительный анализ глобальной и региональной моделей (Зверев, Костикова, 2001) показывает, что для глобальной модели темпы выделения связанных вод, отнесенные ко всему времени существования толщ, весьма низки, составляя всего $1-2 \cdot 10^6$ г/год км², табл. 7-8.

Удельные выделения связанных вод в пределах Каспийского осадочного бассейна, представляющего собой по существу региональную модель эволюции земной коры, за время осадконакопления, начиная с юрского времени, более чем на порядок выше, достигая $15-50 \cdot 10^6$ г/год км². Если же рассматривать молодую, активно прогибающуюся впадину Южного Каспия, начиная со среднего плейстоцена, т.е. за 5 миллионов лет, то удельные темпы выделения связанных вод возрастут более чем на порядок, составив $\sim 850 \cdot 10^6$ г/год км². Полученные данные показывают, что на отдельных активных этапах развития осадочных бассейнов элизионный или «литогенетический» массоперенос освобождающихся подземных вод может достигать значительных масштабов, определяя развитие грязевулканической деятельности в пределах бассейна и гидротермальной в зонах его сочленения с ограничивающими его структурами. Для Южного Каспия это Талыш на западе и Челикен на востоке, на границе с которыми развиты активные гидротермальные проявления.

Таблица 7-8

Темпы выделения подземных вод из осадочных толщ

Уровень реализации процесса	Блок осадочных пород земной коры	Площадь распространения, 10^3 км^2	Масса горной породы, вовлекаемой в круговорот, 10^{21} г	Масса воды, захваченной при седиментации, 10^{18} г	Масса свободных и физически связанных вод, содержащихся в осадочном чехле, 10^{18} г	Масса свободных и физически связанных вод, вылившихся при седиментации, 10^{18} г	Время реализации процесса, 10^6 лет	Удельные темпы выделения свободных и физически связанных вод при седиментации, $10^6 \text{ г/год} \cdot \text{км}^2$
Глобальный	Континентальный	149000	1890	257100	81200	175900	570	2,07
	Субконтинентальный	61000	400	80000	34600	45400	570	1,31
	Океанический (1 сейсмический слой)	300000	190	96000	55400	40600	130	1,04
Региональный	Северный и Средний Каспий. Юрско-кайнозойская толща	230	4,62	1583	208	1375	185	32,3
	Южный Каспий. Юрско-нижнеплиоценовая толща	144	4,01	1430	100,8	1329,2	180	51,3
	Южный Каспий. Средне-плиоцен-кайнозойская толща	144	3,71	1059	430,8	628,2	5	872,5

Таким образом, высказанная ранее идея о существенной роли элизионного водообмена в осадочных бассейнах (Холодов, 1983) находит свое подтверждение при количественной оценке удельных массопотоков подземных вод, возникающих в процессе литогенеза. Необходимо только пересмотреть направленность возникающих потоков, сделав акцент на сосредоточенную вертикальную миграцию.

Геохимия подземных вод, контролирующая процессы литогенеза

С процессами литогенеза связаны практически все типы подземных вод. Это и иловые воды осадков, контролируемые диагенез, и физически и химически связанные воды горных пород, с которым связан элизионный катагенез, и свободные гравитационные подземные воды, обуславливающие развитие инфильтрационного катагенеза.

Диагенез. 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 седименто-литогенеза, 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 рН 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 рН 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 кремния (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. 7-7) 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, (табл. 7-9).

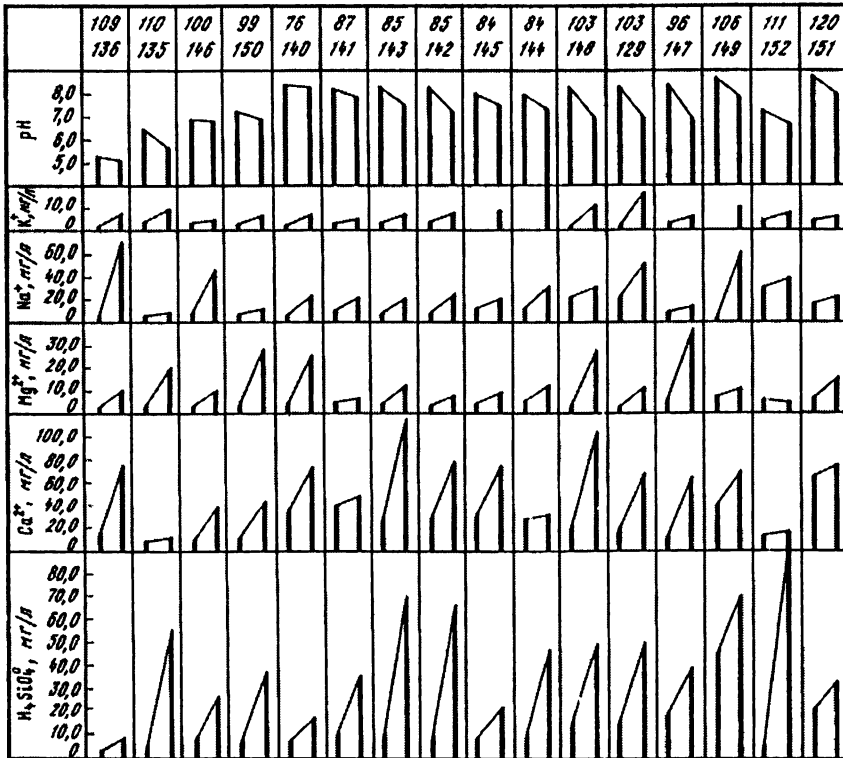


Рис. 7-7. Изменение величины рН и концентраций K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и H_4SiO_4 от поверхностных вод бассейнов современного осадконакопления Колхиды к иловым водам тех же водоемов (Зверев, 1983).

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 Наринали

Химический состав иловых вод современных осадков морей и океанов в основном соответствует водам бассейна седиментации, т.е. они достаточно однородны, особенно по величине солёности и содержанию Cl и Na . Различия в характере кислотно-щелочного состояния и в содержании ряда компонентов связаны в основном с морфоструктурными особенностями дна и 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.

Таблица 7-9

Гидрогеохимические среды современного осадочного процесса

1	2	3	4	5	6
Стадии и этапы осадочного процесса	Процессы седименто- и литогенеза и типы природных вод	Ландшафтно-климатические зоны, почвы, вмещающие породы, химический тип вод, палео-географические обстановки осадконакопления, современное структурное положение	Минерализация, г/л	pH	Гидрогеохимический тип вод
Диагенез континентальный гумидный	Реки	Избыточного увлажнения Достаточного увлажнения Горная Тропическая	0,075-0,15 0,25-0,50 0,1-0,25 0,05-0,20	5	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Ca-Na HCO ₃ -Ca-Na
	Болота	Избыточного увлажнения верховые болота низинные болота	0,005-0,075 0,025-030	3,5-5,0 5,0-6,0	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Ca
	Озера	Избыточного увлажнения Достаточного увлажнения Горная Тропическая Прибрежно-лагунная	0,020-0,08 0,05-0,30 0,05-0,50 0,025-0,60 1,0-34,0	5,5-6,5 6,5-7,5 7,0-8,5 7,0-8,0 7,0-8,5	HCO ₃ -Ca-Na HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Na-Ca HCO ₃ -Na-Ca Cl-Na
Диагенез континентальный аридный	Реки	Недостаточного увлажнения Сухая	0,3-1,0 1,0-3,0	7,0-7,5 7,0-7,5	HCO ₃ -SO ₄ -Cl-Na-Ca SO ₄ -Cl-HCO ₃ -Na
	Солоноватые озера	Карбонатные Сульфатные Сульфатно-хлоридные Хлоридные	1,5-10 1,5-10 1,5-10 1,5-10	7,5-9,5 7,0-8,0 6,5-7,5 6,5-7,5	HCO ₃ -Na SO ₄ -Na SO ₄ -Cl Cl-Na
	Соляные озера	Карбонатные Сульфатные Сульфатно-хлоридные Хлоридные	До 300 До 325 До 325 До 350	8,0-10 7,0-9,0 7,5-8,5 6,5-7,5	HCO ₃ -CO ₂ -Na SO ₄ -Mg-Na Cl-SO ₄ -Na Cl-Na
Диагенез 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 галогенными формациями		200 и более		Cl-Na, N ₂ , CO ₂ , NH ₄

Таблица 7-9 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Катагенез элизионный	Поровые воды	Осадочные бассейны континентального генезиса	До 10	7,0-8,5	HCO ₃ , SO ₄ , Cl-Na-Ca, NH ₄ , N ₂
Катагенез рассольный	Седиментационные рассолы	Осадочные бассейны морского генезиса	До 40	6,5-7,5	Cl-Na, NH ₄ , N ₂
Катагенез инфильтрационный на платформах	Подземные воды замедленного и весьма замедленного водообмена	Галогенные формации	До 350	5,5-7,5	Cl-Ca-Na, NH ₄ , N ₂
Катагенез инфильтрационный в горно-складчатых областях	Углекислые воды глубокой циркуляции	Галогенные формации	До 700		Cl-Ca-Na-Mg, NH ₄ , N ₂
	Азотные термы глубокой циркуляции	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	До 70	6,5-7,5	O ₂ , N ₂ , Cl-Na
		развития галогенных формаций	До 320	6,5-7,5	CH ₄ , N ₂ , H ₂ S, Cl-Na
		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	
		Гидрокарбонатные натриевые	До 10	6,5-7,5	CO ₂ , HCO ₃ -Cl-Na
		Гидрокарбонатно-хлоридные натриевые	6-25	6,0-6,5	
		Хлоридные натриевые	20-35	6,5-7,0	
		Кристаллические породы	1	8,9-9,6	
		Вулканогенные и вулканогенно-осадочные	2	8,0-9,0	
		Песчано-глинистые краевых и межгорных впадин	2	7,0-8,0	N ₂ , SO ₄ -HCO ₃ -Ca, SO ₄ -Cl-Na
		Вулканогенноосадочные морских побережий	До 70	7,5-8,5	HCO ₃ -Cl-Na
Метагенез	Подземные воды устойчивого режима	Глубокие части осадочных бассейнов	200	5-8,5	CH ₄ , N ₂ , CO ₂ , Cl-Na-Ca

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. Процессы катогенеза и метагенеза тесным образом связаны с подземными водами, с которыми породы находятся в постоянном взаимодействии, начиная с момента их образования в бассейнах 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. (табл. 7-9).

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 другие, 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 проводится по уровню 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 встречены 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 внутри солевые 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 карбонат содержащих 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 другие, но все они характеризуются величинами pH порядка 6–6,7.

С углекислыми водами обычно связываются (Овчинников, 1970; и другие) 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.

Направленность процессов взаимодействия воды и породы на этапах литогенеза

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, характеризующихся 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.

В процессе седиментации вместе с осаждающимися обломочными массами захватываются и придонные воды, которые после образования осадка становятся иловыми. Это очень важный этап седименто- и литогенеза, который знаменует начало преобразования мобилизованного и осажденного осадка в породу. В отличие от мобилизации, переноса, акватолита 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 образующей породы, что приводит к более длительному взаимодействию воды и породы.

Как показывали 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 (Зверев, 1993).

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 свободноплавающих 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 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 водоемов Колхиды (Зверев, 1983, 1993), в которых pH 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 расходятся 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.

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 синдиагенеза 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. 7-8). Диаграммы показывают, что при переходе от поверхностных к иловым водам тех же бассейнов осадконакопления происходит смещение точек из поля преимущественной устойчивости

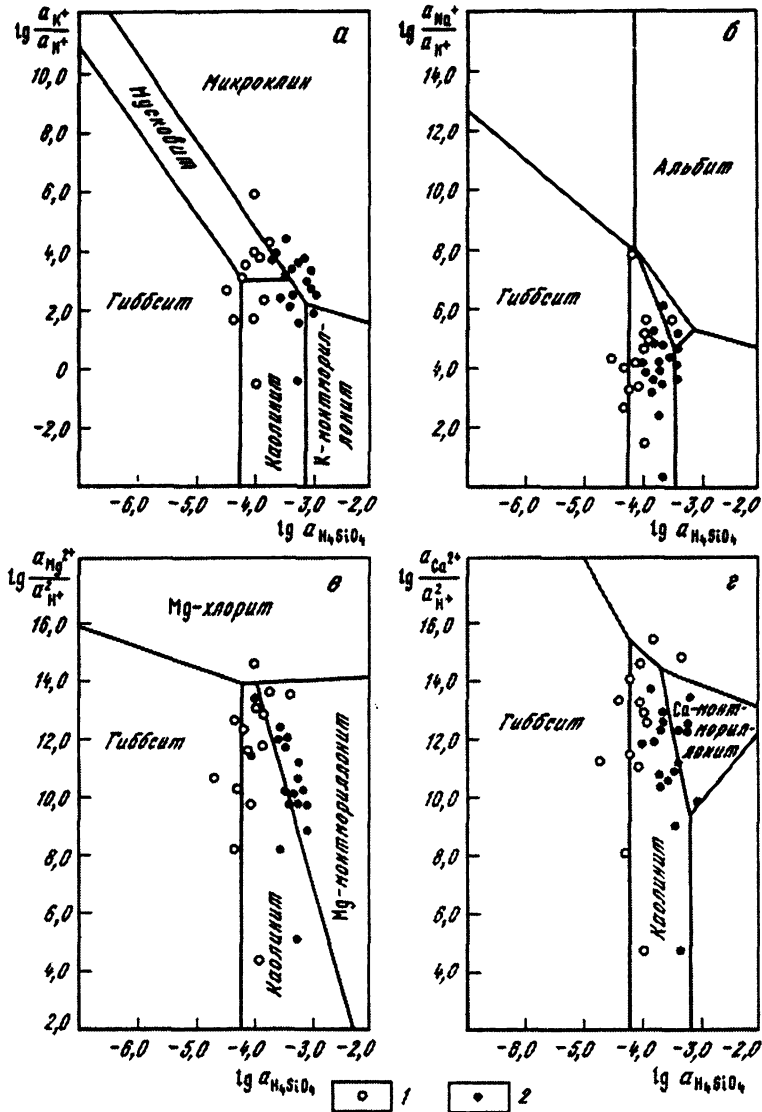


Рис 7-8. Диаграммы равновесия в координатах активность–активность при 25°C и 1 атм с данными по химическому составу вод бассейнов современной континентальной седиментации (1) и иловых вод осадков тех же бассейнов (2)

Системы: а – $HCl-H_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; б – $HCl-H_2O-N_2O-Al_2O_3-SiO_2$; в – $HCl-H_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$; г – $HCl-H_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$

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.7-9).

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 гидрослюды 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), А.Г. Коссовской (1962), С.Р. Крайнова и В.М. Швеца (1980), А.К. Лисицына (1975), Д.С. Соколова (1962), С.И. Смирнова (1974), (1972), В.Н. Холодова (1983), С.Л. Шварцева (1978), В.П.Зверева (1983, 1993) 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; 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

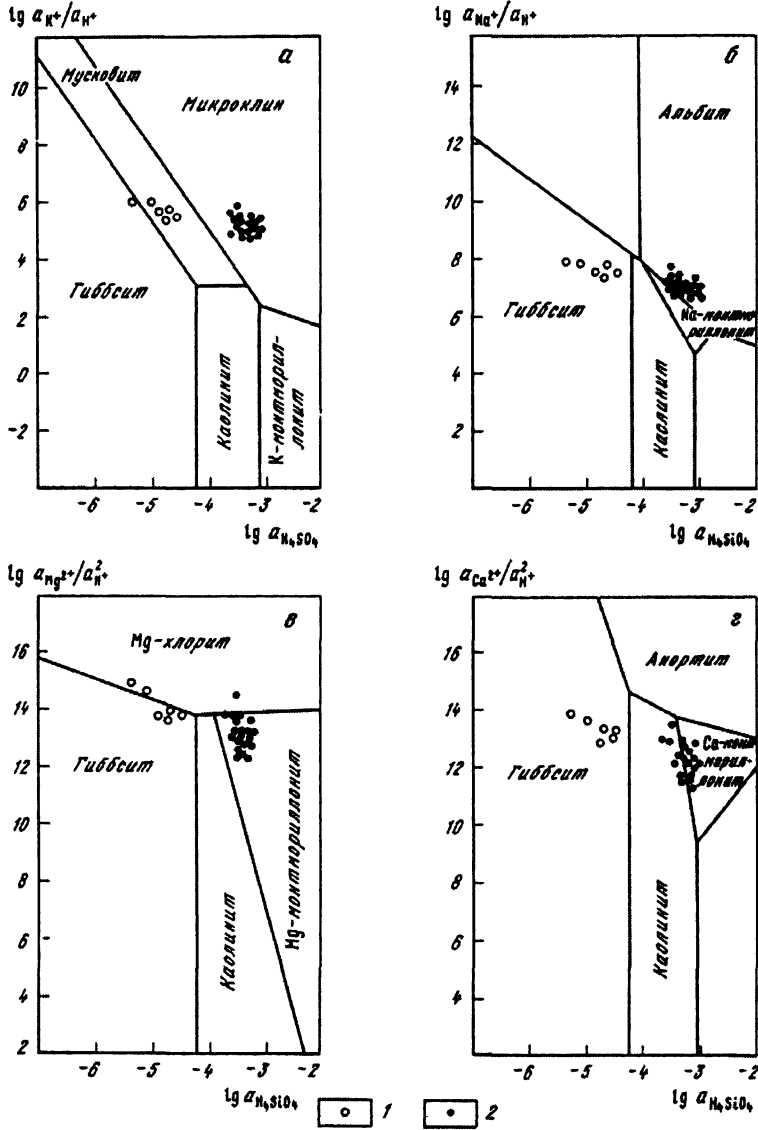


Рис. 7-9. Диаграммы равновесия в координатах активность-активность при 25°C и 1 атм с данными по химическому составу вод бассейнов современной океанической седиментации (1) и иловых вод осадков тех же бассейнов (2)

Системы: а - $HCl-H_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, б - $HCl-H_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, в - $HCl-H_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$, з - $HCl-H_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$

(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 проис-

ходит 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, например, в артезианских бассейнах Рионского межгорного прогиба на отдельных этапах его развития.

На примере современного этапа развития этого прогиба и выполнена оценка направленности преобразования минерального вещества на этапе инфильтрационного катагенеза. Наиболее распространенными пороодообразующими минералами водовмещающих и контактирующих с ними отложений являются кварц, плагиоклазы, полевые шпаты, биотит, роговая обманка, пироксены (авгит, диопсид), хлориты, гидрослюда, смектит, смешаннослойные глинистые минералы – каолинит-монтмориллонит и гидрослюда-монтмориллонит, кальцит, доломит и др.

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. 7-10, 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.

Диаграммы, построенные исходя только из термодинамических данных, показывают, что калиевый полевой шпат большей частью является стабильным в подземных

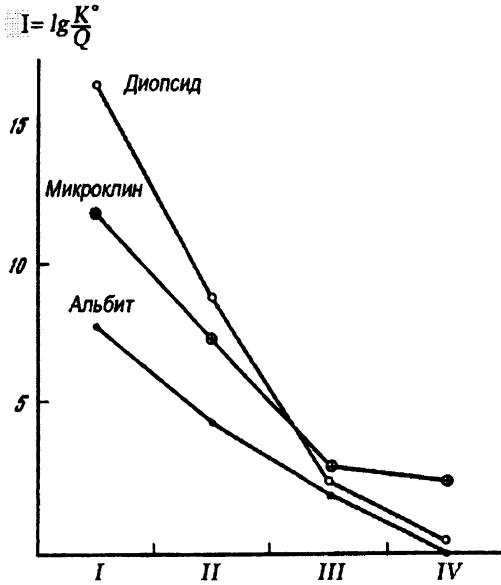


Рис. 7-10. Изменение неравновесности подземных вод по отношению к породообразующим силикатам в зависимости от интенсивности водообмена

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

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. 7-11) с учетом образования смешаннослойных минералов.

В поле устойчивости смешаннослойных 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.

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 $Al(OH)_3$. 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.

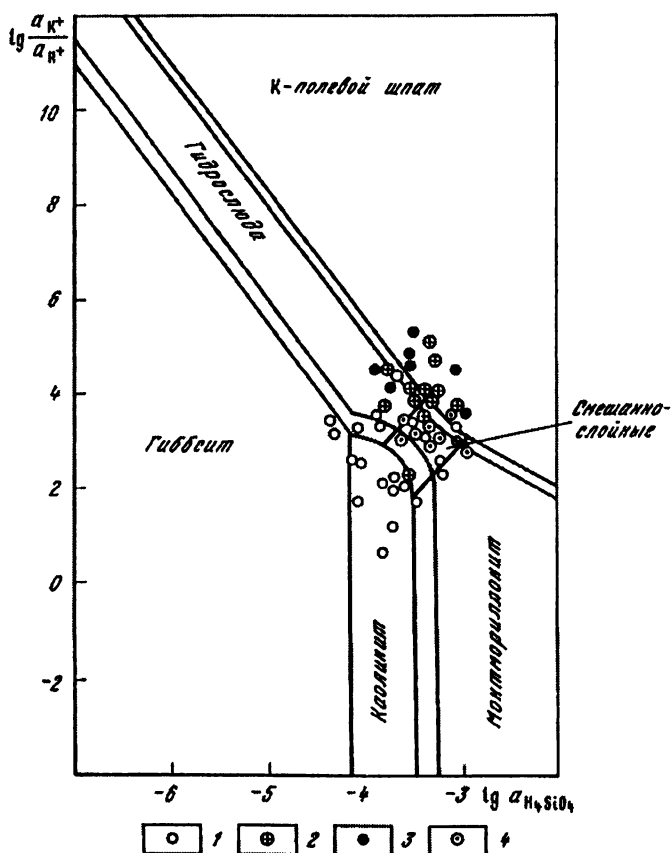


Рис. 7-11. Диаграмма равновесия К-содержащих минералов в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по составу подземных вод
 Зоны: 1 – активного водообмена, 2 – сравнительно активного водообмена, 3 – замедленного водообмена, 4 – углекислых вод глубокой циркуляции

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 полевой шпат – метастабильны; анортит, биотит, форстерит, диопсид и хлорит – неравновесны.

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 Виллойской 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. Копелиовичем (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 смешаннослойный 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 гидрослюд.

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. Копелиовичем (1965); В.И. Копорулиным (1979); В.И. Муравьевым (1983) и другими. А.Г. Коссовская, А.В. Копелиович, 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. 7-12 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.

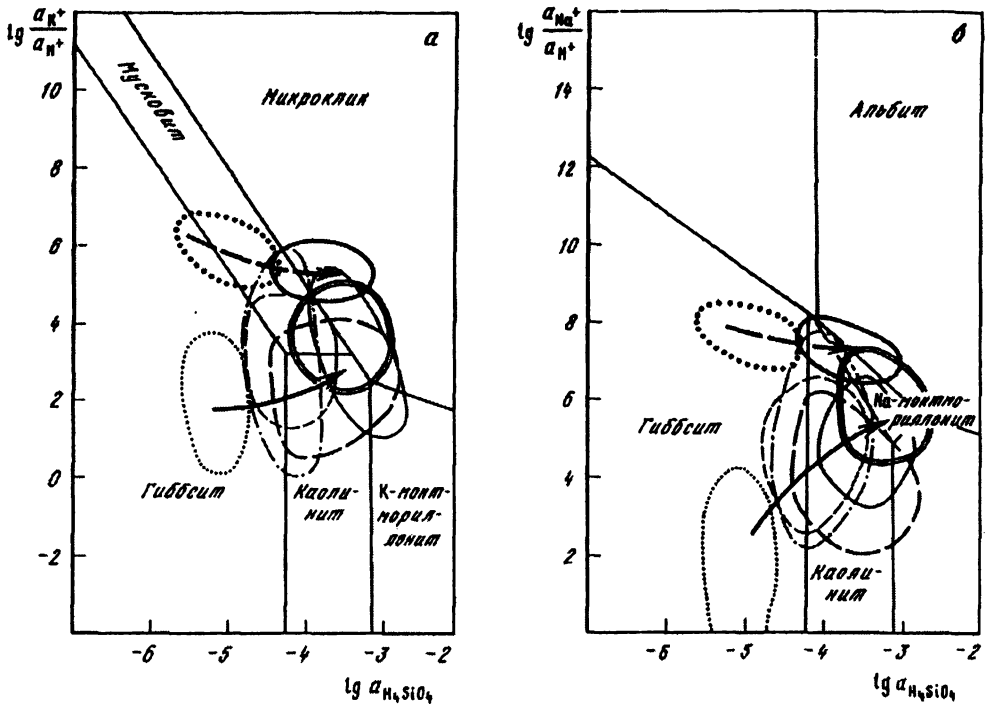


Рис. 7-12. Диаграмма равновесия в координатах активность—активность при 25°C и 1 атм с данными по составу природных вод

На континенте: 1 – атмосферные осадки; 2 – реки; 3 – поверхностные водоёмы; 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 – $\text{HCl-H}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, б – $\text{HCl-H}_2\text{O-N}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, в – $\text{HCl-H}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$, г – $\text{HCl-H}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$

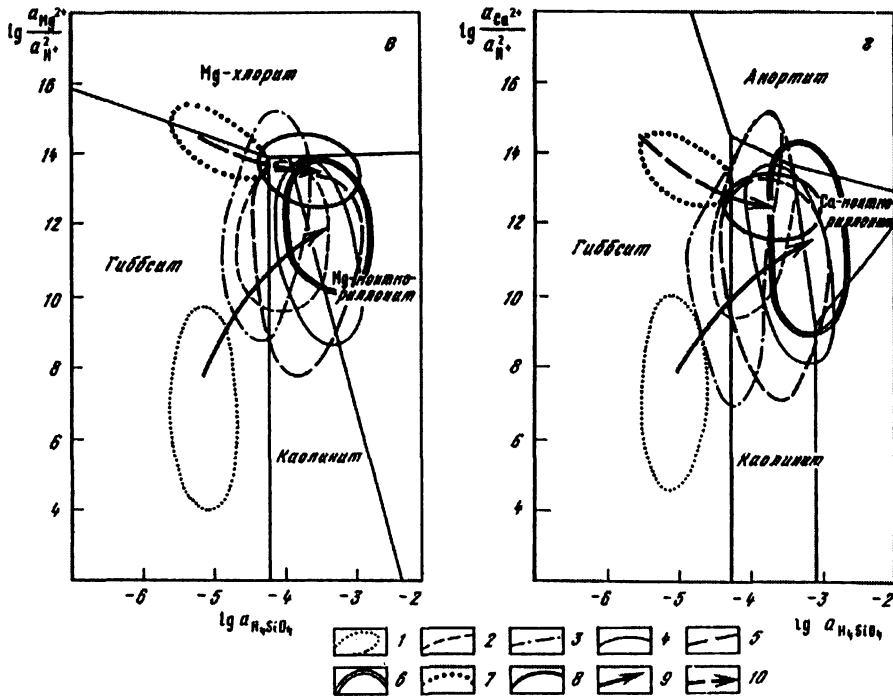


Рис. 7-12. (Продолжение)

Кинетика процессов диагенеза и катагенеза

Изменение химического состава при переходе от поверхностных к иловым водам современных бассейнов осадконакопления позволяет 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.

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.

Таблица 7-10

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	Выщелачивание			Преобразование		Суммарное преобразование
			NaCl	CaSO ₄	CaCO ₃	полевых шпатов, плагиоклазов	пироксенов, амфиболов, хлоритов	
Инфильтрационный катагенез (Колхидская впадина, карбонатные породы)	12650	560	<u>800,8*</u>	<u>439,0</u>	<u>150,6</u>	<u>0,380</u>	<u>1380,78</u>	
			63,3	34,7	11,9	0,03	109,93	
Инфильтрационный катагенез (Колхидская впадина, терригенные породы)	12650	56	<u>975,2</u>	<u>25,5</u>	<u>14,5</u>	<u>272,0</u>	<u>243,4</u>	
			77,09	2,01	1,14	21,5	19,24	1530,6
Инфильтрационный катагенез (Большой Кавказ и Аджаро-Триалетия)	11620	40	<u>7,72</u>	<u>2,12</u>	<u>10,56</u>	<u>437,56</u>	<u>8,96</u>	
			0,66	0,18	0,91	37,65	0,77	466,92
Элизионный катагенез (Колхидская впадина)	3000	5,3	<u>367,4</u>	<u>5,37</u>	<u>9,23</u>	<u>26,01</u>	<u>45,04</u>	
			122	1,8	3	8,6	15	453,05

Примечание: * Верхнее значение – г/с, нижнее – 10⁻³ г/(км²·с)

Таблица 7-11

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	10 ⁻¹³	Элизионный катагенез	10 ⁻¹⁹
Диagenез	10 ⁻¹⁵		

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 0,4·10⁻² г/(км²·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/(см³·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.

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 категенеза выполнена методом приближенного баланса масс на примере Западной Грузии; (Зверев, 1983, 1993) результаты приведены в табл. 7-10. Они показывают, что интенсивность преобразования минерального вещества в результате реализации процессов категенеза 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 SO₄ 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 ($38,4 \cdot 10^{-3}$ г/км²·с для силикатов и всего $0,91 \cdot 10^{-3}$ г/км²·с для карбонатов). Для зоны развития элизионного категенеза 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. 7-10) легко перейти к показателям скорости растворения силикатов. Так, скорость растворения алюмосиликатов в процессе инфильтрационного катагенеза составляет $n \cdot 10^{-18}$ моль/(см³·с), элизионного – $n \cdot 10^{-19}$ 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. 7-11), 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.

ГЛАВА 8

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И МЕТАМОРФИЗМ

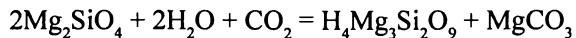
Наряду с давлением и температурой, возрастающими с глубиной по мере погружения осадков, важнейшим агентом реализации метаморфических процессов, являются флюид, главной составляющей которого является вода, участвующая в большинстве метаморфических реакций.

Метаморфические реакции с участием воды

Как отмечают все исследователи (Файф, Тернер, Ферхуген, 1962; Коржинский, 1962; Маракушев, 1968; Летников и др., 1977; Мюллер, Саксен, 1980; Файф, Прайс, Томпсон, 1981 и многие другие), значительное большинство метаморфических пород характеризуется признаками участия воды в их преобразовании. Причем, если на ранних стадиях метаморфизма преобладает гидратация пород, то на более поздних – повсеместно реализуется их дегидратация, являющаяся наиболее характерным процессом прогрессивного регионального метаморфизма. Это хорошо иллюстрируется табл. 8-1, в которой представлены характерные реакции гидратации–дегидратации основных фаций прогрессивного метаморфизма метабазитов.

В исходных базальтовых или габброидных породах преобладают плагиоклазы, в которых в присутствии воды при низких температурах на небольших глубинах развиваются процессы гидратации с образованием минералов цеолитовой фации, наиболее типичным из которых является ломонтит. В подобных условиях оливин может замещаться серпентином, типовая реакция образования которого может быть выражена следующим образом

Оливин + вода = серпентин + магнезит



В значительно больших масштабах процессы серпентинизации реализуются на океаническом дне под влиянием гидротермальных растворов в пределах срединно-океанических хребтов.

У. Файф, Н. Прайс и А. Томпсон (1981) отмечают, что область развития цеоли-

Таблица 8-1

Типовые метаморфические реакции гидратации–дегидратации метабазитов

Фации метаморфизма	Метаморфические реакции
Цеолитовая	Альбит + вода → анальцит + кварц $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$
	Анортит + кварц + вода → ломонтит $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8 + 2\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Пренит-пумпелитовая	Ломонтит → вайрацит + вода $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
	Вайрацит → пренит + каолинит + вода $2\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Зеленокаменная	Энстатит + анортит + вода → цоизит + клинохлор + кварц $5\text{MgSiO}_3 + 4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 5\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}) + 4\text{SiO}_2$
	Хлорит + кальцит + кварц → актинолит + углекислота + вода $5(\text{Mg,Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) + 12\text{CaCO}_3 + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 12\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$
Амфиболитовая	Эпидот + мусковит + кварц → плагиоклаз + микроклин + вода $2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$
Гранулитовая	Биотит + кварц → ортоклаз + ортопироксен + вода $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	Биотит + силлиманит + кварц → калишпат + гранат + вода $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + (\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$

товой метаморфической фации характеризуется наиболее интенсивным взаимодействием флюидов с породами с гидратацией последних.

В активных гидротермальных областях цеолитовая фация замещается пренит-пумпелитовой, переход к которой заключается преимущественно в исчезновении цеолитов и образовании кальциевых силикатов – вайракита и пумпелита (табл. 8-1) Следует все же отметить, что ассоциации минералов пренит-пумпелитовой фации установлены, как отмечают У. Файф с соавторами (1981), так же и в региональных метаморфических толщах.

По мере увеличения степени регионального метаморфизма метабазитов цеолитовой и пренит-пумпелитовой фаций последние сменяются зеленосланцевой, породы которой широко развиты в современных подвижных поясах и древних метаморфических толщах. Минералогические ассоциации фации зеленых сланцев содержат хлорит, эпидот с постепенным увеличением актинолита. Два последних минерала образуются в результате преобразования хлорита с кальцитом или доломитом и, в отличие от реакций образования самого хлорита, сопровождаются дегидратацией породы (табл. 8-1). На континенте зеленосланцевые породы формируются на глубинах порядка 8–10 км, а в пределах океана и переходных зон – на глубинах 3–5 км.

Породы фации зеленых сланцев на более высоких ступенях метаморфизма сменяются породами амфиболовой фации. Наиболее характерными реакциями этого перехода служат преобразования актинолита, хлорита и эпидота, в результате которых образуются плагиоклазы, амфиболы, роговая обманка, а так же гранат (табл. 8-1).

Переход зеленых сланцев в эпидотовые, плагиоклаз-гранатовые и гранатовые амфиболиты связан со значительной дегидратацией и одновременным удалением флюидов.

Образование пород еще более высоких ступеней метаморфизма – гранулитовой фации – сопровождается дальнейшей дегидратацией с образованием безводных минералов – граната, плагиоклазов, пироксенов.

Рассмотренная смена фаз регионального метаморфизма реализуется в условиях достаточно высоких средних линейных геотермических градиентов (20–50°C/км), что хорошо показано на рис.8-1. Более низкие и более высокие значения геотермического градиента контролируют развитие других метаморфических фаций.

Так в условиях низких (10°C/км) значений геотермического градиента, существующего в отдельных орогенных зонах, цеолитовая и пренит-пумпелитовая фации сменяются минеральными ассоциациями фации глаукофановых сланцев. В качестве примера приведем реакцию образования глаукофана

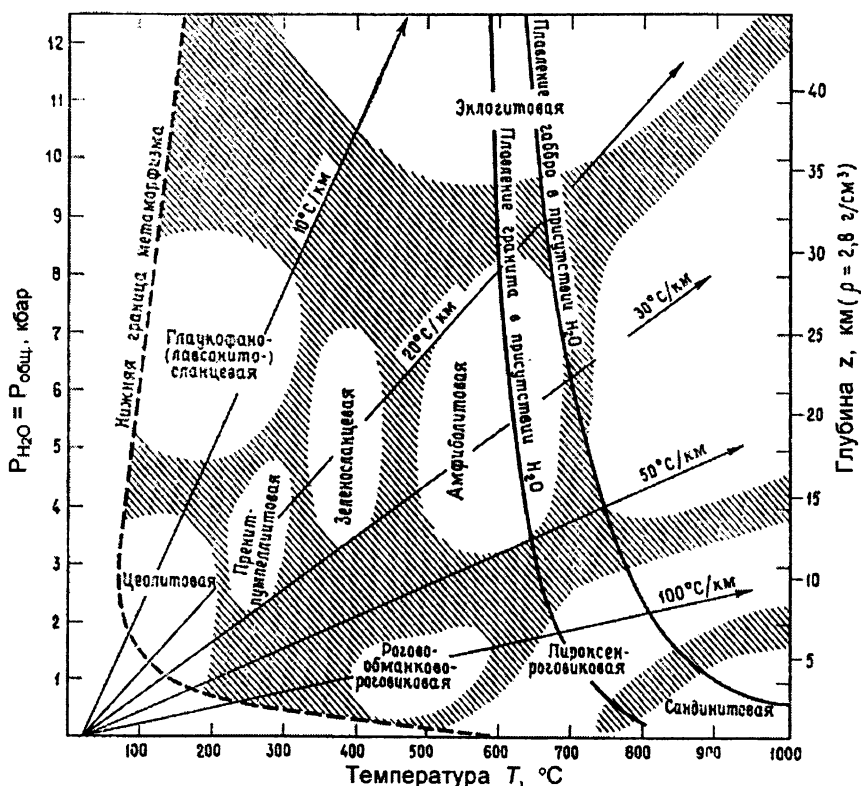
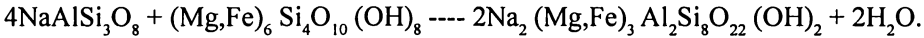


Рис. 8-1 Приблизительные области минеральных фаций ограниченные по экспериментальным определениям устойчивости минералов (по У.Файфу, Н.Прайсу, А.Томпсону, 1981)

Все границы фаций будут постепенными и непрерывными благодаря участию кристаллических твердых растворов или флюидов смешанного состава. Подразделения эклогитовой фации не показаны

Альбит + хлорит ---- глаукофан + вода



Образование таких пород ограничено условиями зон субдукции с очень небольшими геотермическими градиентами.

Как отмечают У. Файф, Н. Прайс и А. Томпсон (1981), переход амфиболитов или глаукофановых сланцев в эклогиты должен играть важную роль при субдукции океанической коры, освобождая в ходе ее большие количества воды. Выше, в главе второй было показано, что масштабы дегидратации II и III слоев океанической коры достигает $0,63 \cdot 10^{15}$ г/год.

Из всего вышесказанного следует, что в метабазитах и других подобных им породах процесс метаморфизма, начинающийся с гидратации пород, в дальнейшем в ходе прогрессивных преобразований будет осуществляться с непрерывным освобождением воды.

На рис.8-2 показаны обобщенные кривые освобождения флюидной фазы из метабазитов. Приведенные на нем диаграммы соответствуют четырем линейным геотермическим

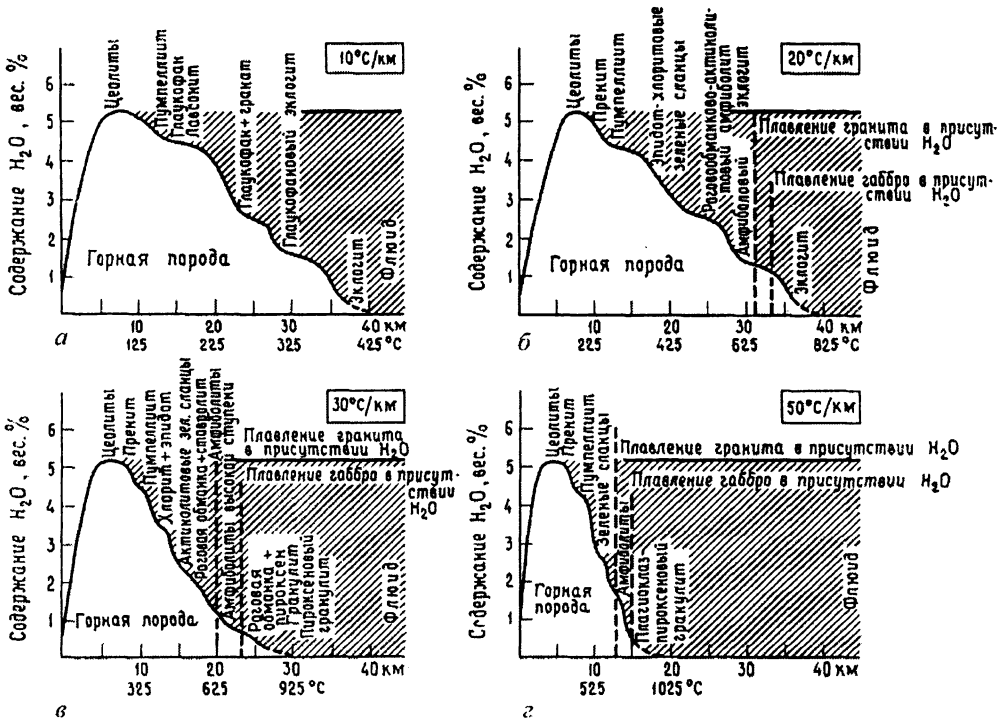


Рис. 8-2. Обобщенные кривые высвобождения флюидной фазы из метабазитов (по У.Файфу, Н.Прайсу, А.Томпсону, 1091)

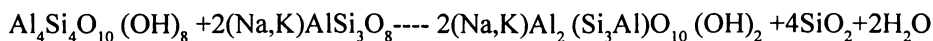
Четыре диаграммы соответствуют различным линейным геотермическим градиентам, приведенным на рис. 8-1. На них в обобщенном виде показаны пересекаемые линиями геотермических градиентов реакции и поля фации. Вначале должна происходить гидратация базальтов и габбро с образованием минеральной ассоциации цеолитовой фации. Указаны условия выплавления насыщенных водой расплавов.

градиентам из рис. 8-1. Отметим, что освобождению флюидов должна предшествовать гидратация базальтов и габбро с образованием минеральной ассоциации цеолитовой фации.

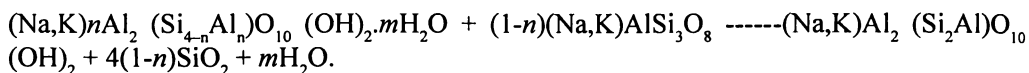
В главе седьмой, посвященной роли воды в процессах литогенеза, было рассмотрено и оценено выделение поровой и межслоевой воды на этапах диагенеза и катагенеза. Однако, значительные массы в основном химически связанной воды остается в глинистых минералах, попадающих в ходе эволюции осадочных бассейнов в зоны развития метаморфических процессов, где на начальных этапах замещаются слюдами.

На самых ранних этапах метаморфизма, как отмечают Р. Мюллер и С. Саксен (1980), можно выделить следующие реакции дегидратации глин – каолинитов и монтмориллонитов с образованием слюд:

Каолинит + полевоы шпат ----- слюда + кварц + вода

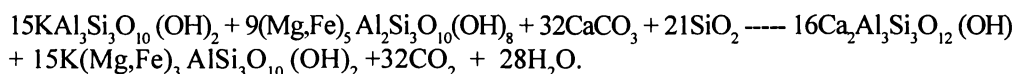


Монтмориллонит + полевоы шпат ----- белая слюда + кварц + вода



Преобразование пелитов при переходе к фации зеленых сланцев можно охарактеризовать реакцией образования биотита:

Мусковит + кварц ----- эпидот + биотит + вода

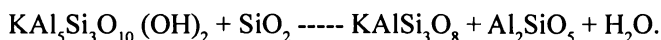


Наиболее характерной реакцией при переходе пелитовых пород от зеленокаменной к амфиболитовой фации может служить образование ставролита, входящего в состав ставролит-биотитовых сланцев:

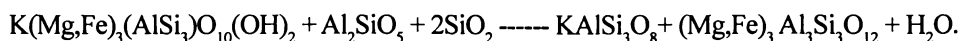
Fe,Mg)хлорит + мусковит ----- (Fe,Mg)ставролит + (Fe,Mg)биотит + кварц + вода

Реакции преобразования пелитовых пород на высоких степенях метаморфизма при переходе от амфиболитовой к гранулитовой фации и собственно на гранулитовой фации также происходят с освобождением воды.

Мусковит + кварц ---- калишпат + силлиманит + вода



Биотит + силлиманит + кварц ----- калишпат + гранат + вода



Необходимо отметить, что из большого числа реакций преобразования метапелитов приведено только несколько наиболее характерных реакций, зависящих от температуры и давления. Как и в случае метабазитов освобождение воды в этих сложных системах по мере увеличения степени метаморфизма происходит непрерывно. На рис. 8-3 приведены обобщенные кривые освобождения воды из метапелитов, которые соответствуют определенным геотермическим градиентам.

Рассмотренные в этом разделе особенности развития метаморфических фаций, полученные путем изучения отдельных реакций преобразования характерных минералов, происходящих с выделением воды, нашли свое полное подтверждение данными, полученными при бурении Кольской сверхглубокой скважины, где установлено, что «источником жидкого водного флюида в зоне ниже 4,5 км является дегидратация минералов в процессе метаморфических преобразований.» (Кольская сверхглубокая, 1984. С. 249).

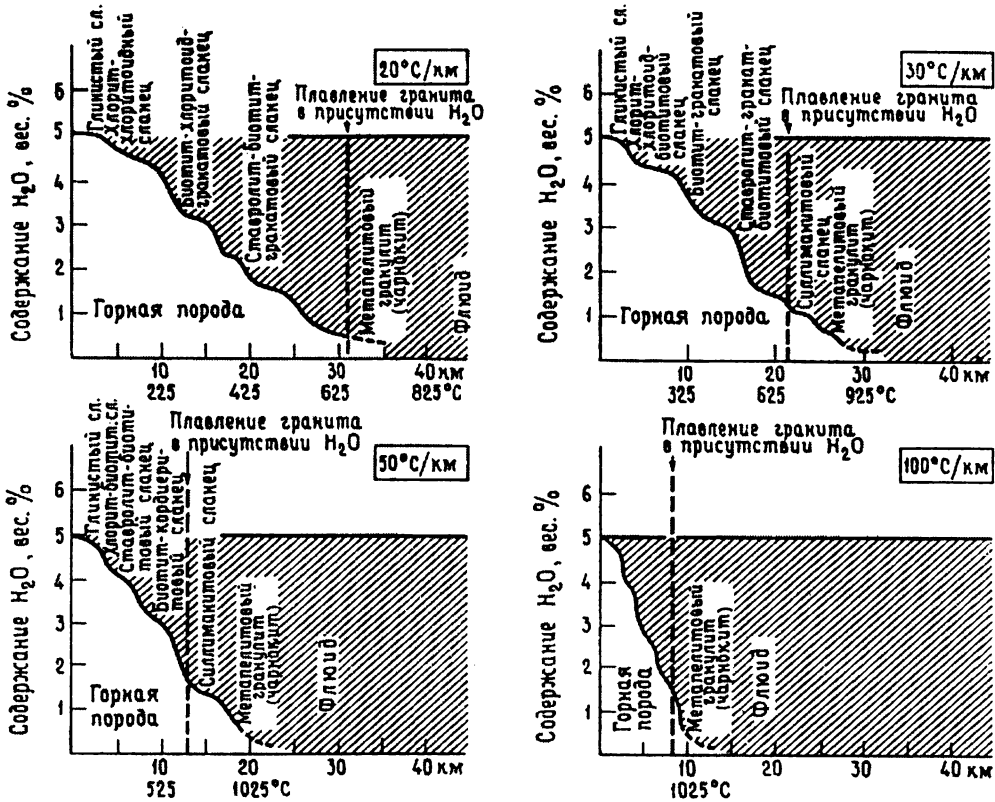


Рис. 8-3. Обобщенные кривые высвобождения флюидов из метапелитов (по У.Файфу, Н.Прайсу, Ф.Томпсону, 1981)

Диаграммы соответствуют геометрическим градиентам, приведенным на рис. 8-1

Режим воды при метаморфизме

Рассмотренные выше метаморфические реакции контролируются как только им присущими давлением и температурой, которые возрастают по мере погружения породы в ходе эволюции геологических структур, так и режимом подземных вод, температура и давление которых может возрастать линейно вместе с горными породами, так и иметь, в первую очередь это относится к гидростатическому давлению, аномально высокие значения.

Поскольку вода является весьма подвижным фазовым компонентом, то при метаморфических процессах она весьма активна. Поэтому решающее значение в них имеет парциальное давление воды (P_{H_2O}), которая как независимый компонент контролирует фации метаморфизма (Коржинский, 1962).

Помимо воды во флюидной фазе определенную роль при метаморфизме играют и CO_2 . Если исходить из соотношения в земной коре водорода и углерода, то отношение H_2O/CO_2 должно составлять ~ 40 (Файф и другие 1981). Это соотношение свидетельствует, что H_2O представляет собой главный компонент летучих в земной коре. Флюиды с высоким содержанием CO_2 присутствуют лишь локально в толщах метаморфизируемых карбонатных пород.

Одной из важнейших проблем в исследованиях метаморфизма является выявление основных источников воды и ее дальнейшей судьбе после освобождения из горных пород на высоких ступенях метаморфизма. У. Файф и Дж. Ферхуген (1962) выделили четыре главных источника воды: вода порового пространства неметаморфизованных толщ; вода, связанная в минералах-гидратах неметаморфизованных пород; вода, поступающая в зоны низких ступеней метаморфизма в результате дегидратации в зонах высоких ступеней метаморфизма, и, наконец, вода, поступающая из мантии.

Ранее было уже показано, что по мнению многих исследователей (Маракушев, Перчук, 1974; Летников и другие, 1977) мантийный флюид состоит из восстановленных газов (H_2 , CO , CH_4), которые, взаимодействуя с силикатным материалом нижних частей земной коры, окисляются с образованием воды.

Таким образом, рассматривая метаморфические толщи, можно говорить о двух основных противоположно направленных массопотоках воды: из вышележащих осадочных толщ и из зон высоких степеней метаморфизма.

С гидратацией метабазитов океанической коры все достаточно просто. Здесь основным источником гидратации базальтов является морская вода, особенно интенсивно взаимодействующая с породами в пределах рифтовых зон срединно-океанических хребтов.

Источником воды при метаморфизме является связанные воды океанической коры, освобождающиеся в процессе погружения плит под континентальную. Здесь в метабазитах второго и третьего слоев океанической коры по мере ее погружения будут образовываться минеральные ассоциации сначала зеленокаменной, а затем амфиболитовой и гранулитовой фаций.

На континенте в областях распространения метапелитов тоже бы вроде все ясно. Здесь источником воды, контролирующей гидратацию, являются глинистые толщи, изменение

которых в условиях повышающихся температур и давлений сопровождается выделением значительных объемов воды, достаточных для образования минеральных ассоциаций, соответствующих цеолитовой и другим низкотемпературным фациям метаморфизма.

Исследование материалов бурения сверхглубокой Саатлинской скважины в Куринской впадине, позволило Л.Е. Яковлеву (1999), сформулировать представление о существенно крупномасштабной инфильтрации подземных вод, освобождающихся в процессах литогенеза с формированием аномально высоких пластовых давлений, с отжатием флюидов из вышележащих в нижележащие толщи. В элизионных бассейнах, по мнению Л.Е. Яковлева, область так называемой М-инфильтрации может достигать глубин по меньшей мере 8–10 км, где они контролируют превращение базитового субстрата в комплекс зеленокаменных пород.

Не менее важна судьба воды, освобождающейся на более глубоких стадиях метаморфизма и в первую очередь при переходе от пород зеленокаменной к породам амфиболитовой и гранулитовой фаций. Реакции дегидратации на этих этапах метаморфизма обуславливают выделение в среднем 2% воды по массе (Liou, 1974). Ремобилизованная внутри метаморфической толщи вода определяет протекание процессов, приводящих к разуплотнению породы и увеличению их пустотности. Подобные процессы возможны при значительном превышении гидростатического давления над литостатическим, что приводит к возникновению микро гидроразрывов пород и препятствует полному уплотнению пород при перекристаллизации. Как отмечает У. Файф (Файф и другие 1981) возрастание давления воды до значений превышающих латеральные напряжения в породе на величину ее прочности при растяжении приведет к образованию вертикальных трещин гидравлического разрыва, которые могут способствовать восходящей миграции освобождающихся вод.

Подобная обводненная зона разуплотнения вскрыта Кольской сверхглубокой скважиной в интервале глубин 4500–9200 м в толще метаморфизованных пород амфиболитовой фации (Кольская сверхглубокая, 1984). Исследователи, изучавшие эту скважину, считают, что сейсмическая граница, которая ранее интерпретировалась как граница базальтового слоя, проходит несколько ниже зоны разуплотнения и, по-видимому, связана с изменением гидрогеологической обстановки, а не литологическим составом пород. Эти зоны характеризуются понижением скорости прохождения сейсмических волн и описывается как волноводы, разделяющие континентальную кору на верхнюю хрупко-жесткую и нижнюю псевдо пластическую. С волноводами совпадают горизонты повышенной электрической проводимости, подтверждаемое тем, что они заполнены минерализованными растворами (Юдахин, Щукин, Макаров, 2003).

Если нисходящая М-инфильтрация по своим объемам скорее всего невелика, то миграция восходящих флюидов более масштабна. Ее механизм во многом зависит от проницаемости метаморфизованных пород, характера напряжений и степени их трещиноватости. С восходящим по трещинам потоком флюидов связано широко развитое в метаморфических породах выполнение их (трещин) вторичными минералами (кварцем, карбонатом, гипсом).

Из рис. 8-1 следует, что на высоких этапах метаморфизма в присутствии воды начинают реализовываться процессы плавления пород, во многом зависящем от парциального давления воды. Так плавление гранита при высоких значениях давления

воды возможно уже при 625°C. Со снижением давления воды температура плавления гранита возрастает примерно до 1000°C. Как показал Г. Винклер (1969), для начала выплавления гранитной магмы достаточно всего 6% воды, т.е., если в породе содержится 1% воды, как во многих слюдяных сланцах, то из нее может выплавиться до 20% гранитной магмы. Таким образом, при прочих благоприятных условиях в результате быстрого опускания богатых водой глинистых пород на достаточную глубину может увеличиваться количество гранита.

Все вышесказанное убедительно показывает, что вода, наряду с интенсивными параметрами является важнейшей составляющей природных флюидов, контролирующей развитие метаморфизма.

ГЛАВА 9

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И МАГМАТИЗМ

Эволюция земной коры, особенно на ранних этапах ее формирования, во многом связана с магматической деятельностью, которая началась на рубеже 4,5–4,0 млрд лет и выплавления базальтов из верхней мантии и образования первичной земной коры. В дальнейшем магматическая деятельность претерпела существенные изменения и в настоящее время сосредоточивается в ослабленных зонах земной коры, приурочиваясь к границам литосферных плит, включая глобальную систему рифтов и зон субдукции.

Выделяют два важнейших вида магматизма: основной и кислый. Первый преобладает в океанической коре и мантии, а второй – в континентальной коре, существенно отличаясь по химическому составу, содержанию летучих и вязкости (табл. 9-1).

Основной компонент летучих в магме – вода. Ее высокая химическая активность, значительное влияние на фазовые равновесия в магматических системах и физические свойства расплавов показывает особую роль воды в процессах образования и дифференциации магматического вещества (Кадик, Лебедев, Хитаров, 1971).

Таблица 9-1

Обычные составы кислых и основных магм, вес. % (по Б.Бейли, 1972)

Компоненты	Кислая магма	Основная магма
SiO ₂	65 – 75	48 – 58
Al ₂ O ₃	12 – 16	13 – 17
F ₂ O ₃	4 – 8	9 – 14
FeO		
MgO	4 – 6	5 – 8
CaO		8 – 12
Na ₂ O	6 – 9	3 – 5
K ₂ O		
Сумма нелетучих компонентов	92 – 95	96
H ₂ O	90	80
CO ₂	3	8
Галоиды	5	5
H ₂ S	1	5
SO ₂		
Содержание летучей фракции в целом	5 – 8	2 – 6

Примечание. Возможны сильные отклонения от приведенных типичных содержаний, особенно летучих веществ.

Вода в магме

Вода в магматических расплавах, образующихся при высоких температурах и давлении, как показывают работы многих исследователей (Летников и другие, 1997), может присутствовать как в газообразной, так и жидкой фазах. При сверхкритических температурах вода, сжатая до плотности $1,8 \text{ г/см}^3$ по своему состоянию приближается к флюиду.

Содержание воды в расплавах магматических пород колеблется в широких пределах и определяется ее растворимостью в зависимости от давления, что хорошо иллюстрируется экспериментальными данными (рис. 9-1). Вода более растворима в кислых гранитных расплавах, в которых при высоких давлениях (более 20 кбар) может раствориться до 22% воды (Мюллер, Саксен, 1980). В базальтовых, основных расплавах растворимость воды ниже и не превышает 10–14% (рис. 9-4). Как отмечает А.А. Ка-

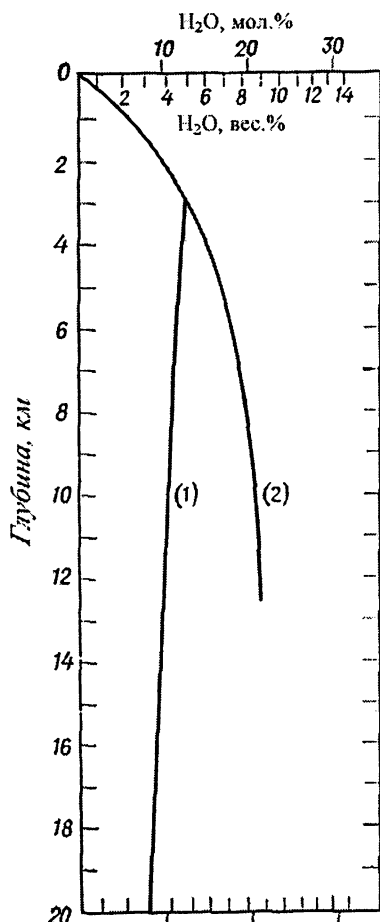


Рис. 9-1. Зависимость насыщения силикатного расплава водой в верхней части магматической колонны от гравитационного поля (по Б.Бейли, 1972)

Диаграмма резко упрощена допущениями идеальной растворимости воды в силикатах. По всей колонне принята однородная температура 1173° К . Кроме того, парциальные мольные объемы воды и силикатного расплава взяты одинаковыми. Кривая 1 отображает вариации мольной доли воды в расплаве, а кривая 2 — вариации мольной доли насыщения

дик (Кадик и другие, 1971), в области весьма высоких давлений ожидается максимум растворимости, после достижения которого увеличение давления будет уменьшать концентрацию воды в расплавленном веществе Земли.

Магматические расплавы, образующиеся в земной коре и верхней мантии, содержат, таким образом, значительные количества воды и других летучих, которые при подъеме магм по мере их охлаждения, кристаллизации и понижения давления, отделяются в окружающую геологическую среду. Уменьшение растворимости воды в магме, по мере снижения давления, хорошо показанное на рис. 9-2, приводит к перераспределению воды в толще земной коры и выносу ее из глубоких горизонтов к поверхности.

Представляется, что данные, полученные при изучении содержания воды в магматических породах, представляют собой количество воды, оставшееся в породе после отделения летучих.

Исключительно велико влияние воды на вязкость магматических расплавов, что может быть иллюстрировано рис. 9-3. А.А. Кадик (Кадик и другие, 1971) считает, что содержание воды в магме контролирует процессы ее свободного течения, сопровождается переносом тепла и вещества. Так, добавление к расплаву ~2 вес.% воды приведет к уменьшению его вязкости на три порядка с одновременным увеличением переноса вещества и тепла в десять раз (табл.9-2). Подобная же зависимость характерна и для других магматических расплавов. При температуре 1200°C в маловодном расплаве базальта вязкость составляет ~10⁴ пуаз, а в присутствии 4,5 вес.% H₂O – 15 пуаз, уменьшаясь при температуре 1400°C и 6 вес.% H₂O до 7–10 пуаз.

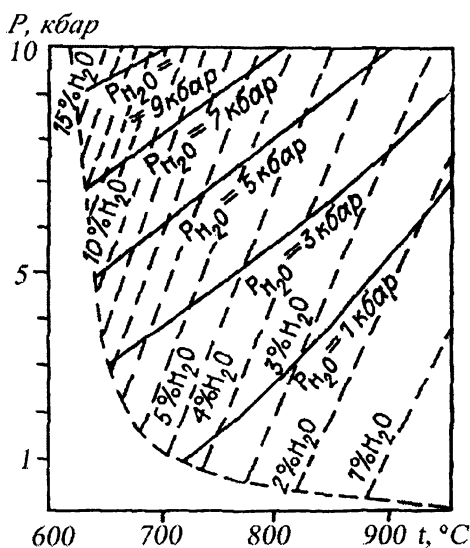


Рис. 9-2. Плавление гранитов с переменным количеством воды (по И.Д. Рябчикову, 1975)

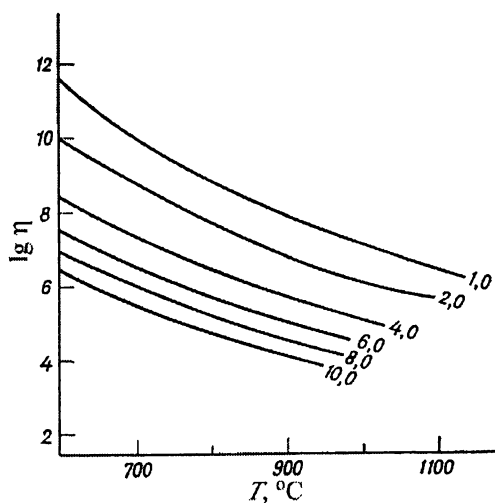


Рис. 9-3. Зависимость вязкости расплавленного обсидиана от содержания воды (по Р.Мюллеру и С.Саксену, 1980)

Числа у кривых обозначают содержание H₂O в вес.%

Таблица 9-2

Влияние содержания воды на интенсивность переноса тепла и вещества в гранитном расплаве в условиях естественной конвекции при 1200°C
(по А.А.Кадику, Е.Б.Лебедеву, Р.И.Хитарову, 1971)

H ₂ O, вес. %	μ , пуаз	Поток вещества, $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ при $D=10^{-5}$, $\Delta C=0,01 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (~0,04 вес.%)	Поток тепла, $\text{кал}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ $\Delta T=10^\circ$
0	$\sim 10^8$	$0,32 \cdot 10^{-9}$	$0,591 \cdot 10^{-5}$
1	$\sim 10^5$	$0,149 \cdot 10^{-8}$	$0,274 \cdot 10^{-4}$
2	$\sim 10^5$	$0,316 \cdot 10^{-8}$	$0,631 \cdot 10^{-4}$
3	$\sim 10^{4,5}$	$0,501 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$
4	$\sim 10^4$	$0,69 \cdot 10^{-8}$	$0,127 \cdot 10^{-3}$
10	$\sim 10^3$	$0,159 \cdot 10^{-8}$	$0,251 \cdot 10^{-3}$
>10	$\sim 10^2$	$0,32 \cdot 10^{-7}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$

Вода, как уже говорилось выше, резко понижает температуру плавления силикатных пород. Как отмечает Л.Л. Перчук (1973), появление гранитного расплава в глубинных метаморфических комплексах может быть вызвано либо повышением температуры, либо снижением глубины, либо ростом P H₂O.

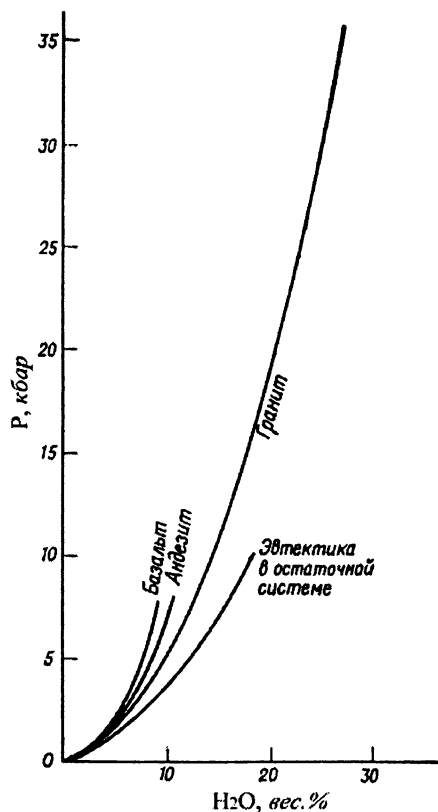


Рис. 9-4. Растворимость воды в расплавах пород при температурах ликвидуса в условиях насыщения водой (по Р. Мюллеру и С. Саксену, 1980)

Важнейшей особенностью магматических расплавов является установленная экспериментально (Летников и другие, 1972) активная миграция воды через расплавы. В ходе экспериментов было показано, что вода движется через гранитный расплав в виде ламинарного потока, огибая пузырьки CO_2 . Была также зафиксирована большая скорость прохождения H_2O через расплав по сравнению с петрогенными и рудными компонентами.

Подобные экспериментальные исследования являются подтверждением теории существования восходящих сквозь магматических растворов, выдвинутой Д.С. Коржинским (1952, 1972), которые, по его мнению, обуславливают процессы гранитизации.

Процесс кристаллизации магматического расплава в толще земной коры сопровождается освобождением летучих, значительную часть которых составляет вода, контролирующих процессы преобразования окружающих пород. Втекание растворов в боковые породы носит в основном инфильтрационный характер, обуславливая реализацию метасоматических процессов, и, как следствие, формирование метасоматической зональности значительных толщ горных пород, контактирующих с интрузивными образованиями. Теория метасоматической зональности разработана Д.С. Коржинским, показавшим, что метасоматоз начинается с опережающей волны кислотности, обусловленной кристаллизацией магмы и обеспечивающей мобилизацию металлов, рассеянных в горных породах, их перенос и последующее зональное выпадение.

Вулканизм и гидротермальная деятельность

Вулканизм – это совокупность явлений, связанных с прорывом земной коры глубинными магматическими расплавами, генезис которого во многом связан с двумя глобальными процессами: спредингом и субдукцией. И в том и другом случае развитие магматизма связано с полярными участками конвективного переноса вещества в мантии, подъемом в зоне растягивания земной коры, для которых характерно развитие базальтовых магм, и опусканием океанических плит под континентальную кору, где в пределах островных дуг и активных континентальных окраин происходит излияние в основном андезитовых лав. Развитие вулканизма возможно и в так называемых горячих точках, где мантийные струи подходят достаточно близко к тонкой океанической коре, приводя к излиянию щелочных базальтов. Схема распространения действующих вулканов приведена на рис. 9-5.

Вулканические извержения сопровождаются мощным выделением летучих, основную массу которых (до 90%) составляет пароводяная смесь. Выделяют две основных составляющие воды, участвующей в вулканизме, Первая связана непосредственно с магматическим расплавом, а вторая – представляет собой восходящую часть конвективной ячейки метеорных или морских вод, связанной с магматическим очагом.

Кристаллизация магматических расплавов и остывание излившейся магмы в поверхностных и близ поверхностных условиях сопровождается выделением зна-

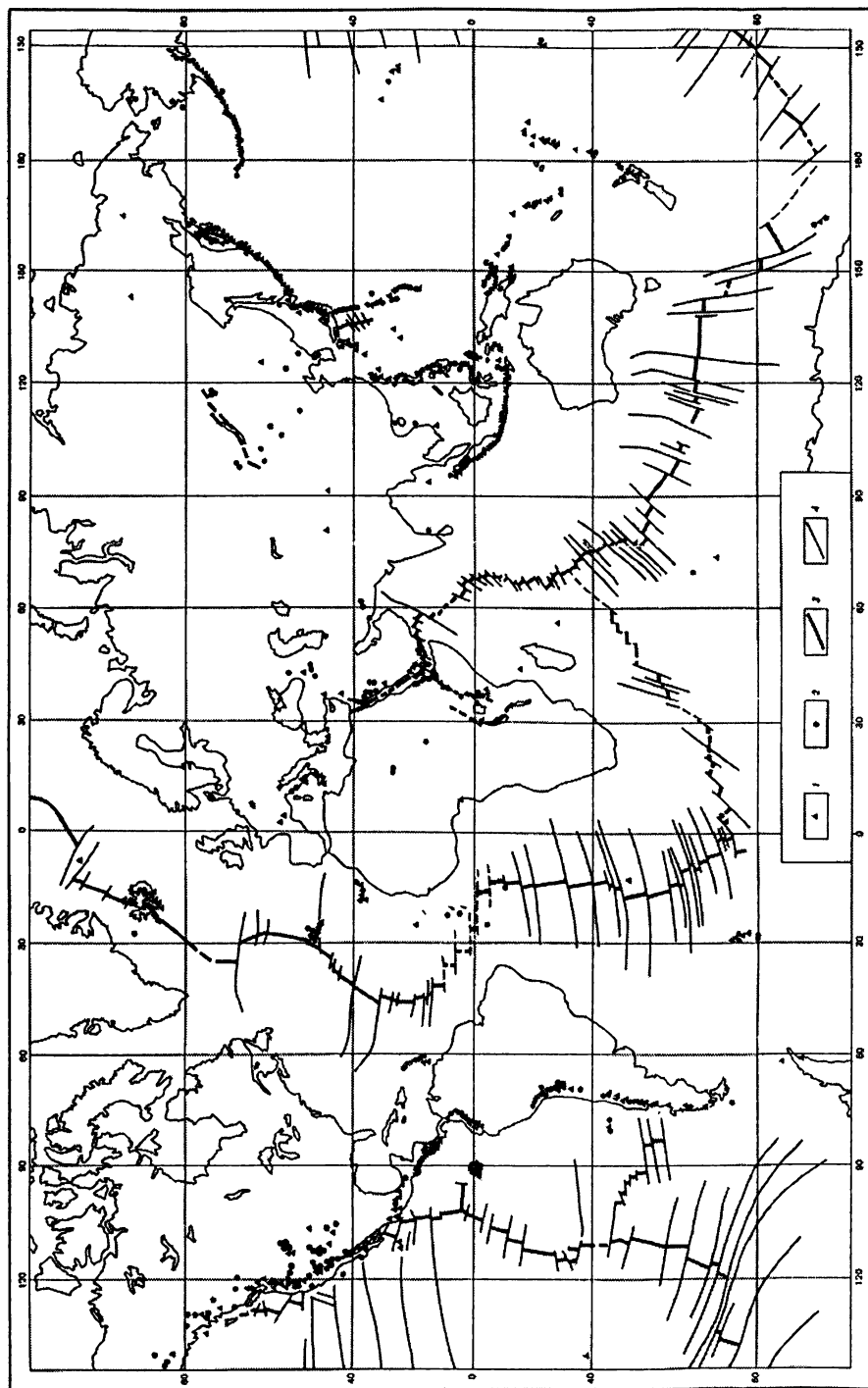


Рис. 9-5. Карта действующих вулканов мира и рифтовых зон (по В.И.Кононову, 1983)

1-2 - вулканы, действовавшие: 1 - в историческое время; 2 - в голоцене; 3-4 - оси современных рифтовых зон (5) и трансформных разломов (4)

чительных количеств пароводяной смеси. Весьма вероятным источником воды при вулканизме могут служить так же и сквозьмагматические растворы, поднимающиеся по магматическим колоннам из верхней мантии.

В зонах субдукции по мере погружения океанической коры под континентальную, включая содержащие значительные массы седиментационных вод осадочные образования, в зонах высоких температур реализуется дегидратация химически связанных вод и переход в свободное состояние физически связанной. Высокое парциальное давление воды, возникающее в этих зонах, является одной из причин плавления горных пород и развития островодужного вулканизма. Естественно, что эти воды участвуют в вулканических извержениях, составляя значительную часть летучих.

В условия высоко подвижных основных расплавов, выделение летучих и естественно воды, происходит достаточно свободно и постоянно. В случае подъема к земной поверхности более вязких кислых расплавов, разгрузка летучих более затруднена и они начинают накапливаться в изолированных камерах со все повышающимся давлением газовой-водяной фазы. Подобный процесс часто заканчивается разрушением пород мощным взрывным выбросом летучих и взрывного материала, приводя иногда к катастрофам, как, например, извержения Кракатау в 1883 г. и Безымянного в 1956 г.

Большая часть массы воды, образующая гидротермальные системы, связана с нисходящим потоком холодных и восходящим потоком нагретых вод конвективных циркуляционных систем, возникающих в зонах действия тепловых полей вблизи вулканов и районах поднятия магматических расплавов.

Наиболее грандиозен этот процесс в пределах системы срединно-океанических хребтов на дне океанов, протяженностью до 60000 км., т.е. можно говорить о глобальном масштабе этого процесса. В.Б. Курносов (1986) показал, что ежесекундно в гидротермальный процесс на океаническом дне вовлекается $5,7 \cdot 10^6$ л океанической воды, т.е. перекачка воды Мирового океана через гидротермальные системы происходит за 8 млн лет.

Менее грандиозна, но так же весьма активна и гидротермальная деятельность в пределах континентов, связанная, в своем большинстве, с кислым вулканизмом.

К основным естественным формам проявления гидротерм относятся фумаролы, гейзеры и термальные источники.

Фумаролы представляют собой вулканические эксплозии в виде парогазовых струй или спокойных выделений из трещин и каналов в кратерах, на внутренних и внешних стенках и склонов вулканов и остывающих лавовых потоков. В фумаролах обычно преобладает водяной пар (до 99% объема). Выделение пара и газов может достигать огромных масштабов, но имеет обычно ограниченное время существования. В качестве примера может служить так называемая «Долина 10 тысяч дымов» на Аляске, возникшая после извержения вулкана Катмай в 1912 году. Интенсивность парогазовых выделений с температурой 650°C были максимально равна $23 \cdot 10^6$ л/с (Писарский, 1980). Наряду с парогазовыми струями, широкое распространение имеют паровые выделения, образующиеся в результате вскипания высокотемпературных вод при снижении гидростатического давления. Схема распространения основных парогидротермальных систем на Земле приведена на рис. 9-6.

Гейзеры – это горячие источники, выбрасывающие воду и пар периодически. Гейзерный процесс обосновывается смешением двух потоков с различным теплосодержанием (собственно вулканического пара и инфильтрационной воды). Извержение гейзера представляется как взрыв, происходящий в результате быстрого выделения энергии перегрева воды (Дрознин, Разина, 1977). Наиболее известные проявления гейзерного режима находятся в Исландии, в США в Йеллустонском парке, на Камчатке в Долине гейзеров и в Новой Зеландии.

Из естественных проявлений гидротермальной деятельности в районах современного вулканизма наиболее распространены термальные источники, имеющие широкий диапазон температур и давлений.

Гидрогеологические структуры, в пределах которых концентрируются термальные источники, имеют небольшие размеры, определяемые тектоническими и литологическими условиями. Гидродинамически – эти структуры являются в своем большинстве высоконапорными системами малых артезианских бассейнов и склонов. Вследствие большого гидростатического давления высокотемпературные воды этих систем находятся в жидком состоянии.

Сравнительно локальные потоки гидротерм в более масштабных водонапорных

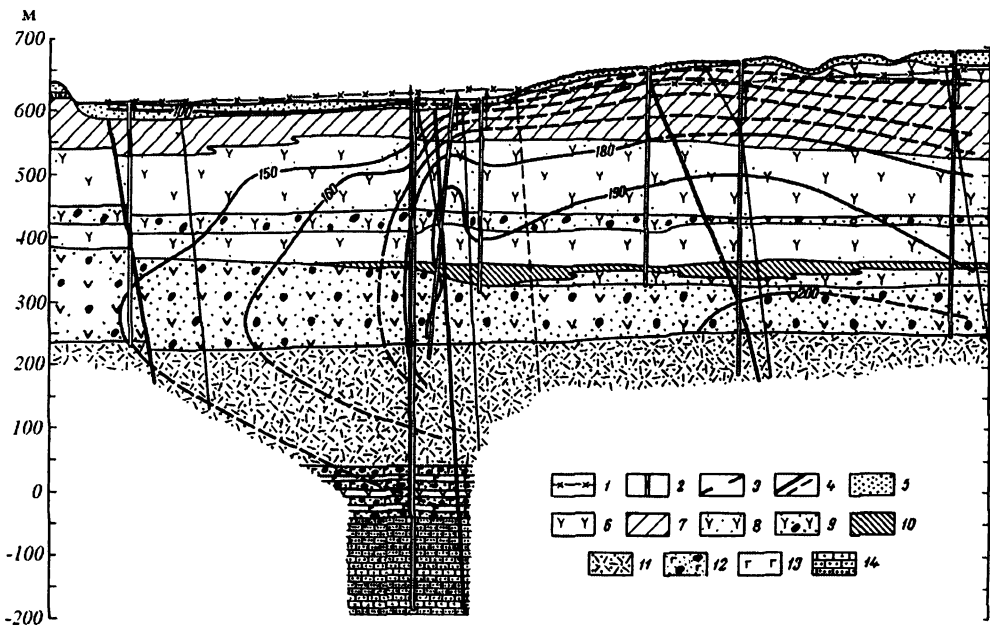


Рис. 9-7. Гидрогеологический разрез Паужетского месторождения (по «Тепловой режим ...», 1970)

1 – пьезометрический уровень; 2 – разведочные скважины; 3 – геоизотермы; 4 – тектонические нарушения, установленные и предполагаемые; 5 – аллювиальные валунногалечниковые отложения, пески пемзовые; 6 – лавы и лавобрекчи; 7 – переслаивание туффитов, пемловых псаммитов и алевропелитов дацитового состава; 8 – туфы псефитовые пемзовые дацитового состава; 9 – туфобрекчи; 10 – переслаивание псефитовых туфов и алевролитов; 11 – спекшиеся туфы дацитового состава; 12 – туфы и туфобрекчи основного состава; 13 – андезито-базальты; 14 – песчаники

системах играют роль своеобразных дрен, возникающих благодаря большей скорости фильтрации нагретых вод по сравнению с холодными, что связано с понижением вязкости воды при высокой температуре (Тепловой режим..., 1970). Поэтому к первичному потоку гидротерм подтягиваются холодные инфильтрационные воды и на сравнительно небольших площадях могут формироваться более мощные потоки гидротерм, обладающие, однако, более низкой температурой, на периферии потока.

Температура воды в гидротермальных системах закономерно снижается от максимальных (до 300°C) на глубинах 1000–1500 м до 60–180 в поверхностных выходах (рис. 9-7).

Продолжительность существования гидротермальных систем сравнительно непродолжительно. Так в Долине гейзеров на Камчатке и системе Вайракей в Новой Зеландии гидротермальная активность началась около 10 тыс. лет назад. Максимальный возраст гидротермальных систем оценивается примерно в 300 тыс. лет (Craig, 1962).

Необходимо еще раз подчеркнуть, что основную массу воды, участвующей в современной гидротермальной деятельности составляют свободные, физически и химически связанные подземные воды уже прошедшие различные круговороты воды в природе, включая его атмосферный и поверхностные этапы.

Как уже было показано выше, масса воды, имеющей так называемое ювенильное происхождение и поступающей непосредственно из мантии в современную эпоху сравнительно невелика и приурочена в основном к глобальной системе рифтов, что не исключает, что в ходе эволюции Земли вся масса природных, в том числе и подземных вод возникла в результате дегазации мантии.

ГЛАВА 10

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ЗЕМЛИ

Подземные воды, как одна из фаз земной коры, постоянно находятся под влиянием геофизических полей Земли в том числе и ее теплового поля, снимая и перераспределяя часть тепла, поступающего с тепловым потоком из недр Земли.

Геотемпературное поле и кондуктивный тепловой поток

Температурное поле Земли обуславливается взаимодействием природных факторов, определяющих происхождение, трансформацию и распределение глубинного тепла, к которым в первую очередь относятся радиогенное, гравитационное, и ротационное тепло фазовых переходов, метаморфических и других процессов (Тепловой режим....., 1979).

По тепловому режиму тепловое поле Земли подразделяется на две зоны: верхнюю – гелиотермозону и нижнюю – геотермозону. В гелиотермозоне температура зависит от интенсивности поступления солнечной энергии на поверхность Земли, Ее мощность, нижняя граница которой называется «нейтральным слоем», невелика и составляет порядка 15–20 м. Температура «нейтрального слоя» относительно постоянна для каждой данной точки Земли. Эта граница практически повторяет рельеф местности.

В геотермозоне распределение температур определяется потоком тепловой энергии из недр Земли. В ней температура увеличивается с глубиной в зависимости от соотношения $gradT = q/\lambda$, где $gradT$ – градиент температуры, q – тепловой поток из недр и λ – теплопроводность.

Детальные исследования изменчивости геотермического градиента на территории бывшего СССР (Тепловой режим....., 1979) показали, что он варьирует от 0,6 до 6,6°C/100м (рис 10-1) при средне арифметическом – 2,65°C/100 м.

Щиты и фундаменты докембрийских платформ имеют значения геотермического градиента в пределах 0,6–1,8°C/100 м. Осадочный чехол докембрийских платформ имеет более высокие значения геотермического градиента, изменяющегося на Русской платформе от 1,5 до 2,5°C/100 м. Еще более высокие значения геотермического градиента характерны для осадочного чехла эпикайнозойских плит, состав-

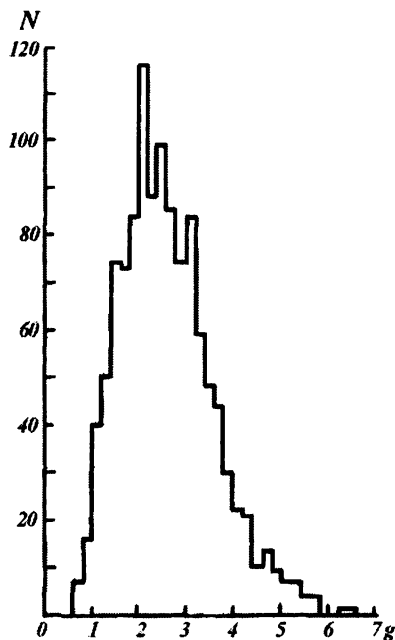


Рис. 10-1. Гистограмма величин геотермического градиента на территории СССР (общая совокупность 1170 установленных значений равновесного градиента) (по «Тепловой режим...», 1970)

N – число значений; g – величина градиента

ляющие в среднем $3,5-4,0^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$. В области развития кайнозойской складчатости наиболее часто встречающиеся значения геотермического градиента лежит в интервале $1,5-3,3^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$. Наиболее напряженный тепловой режим отмечается в районах кайнозойского вулканизма. Так исследования в восточной вулканической зоне Камчатки показали, что значения геотермического градиента находятся здесь в пределах $2,5-5,0^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$. В непосредственной же близости к действующим вулканам геотермические градиенты намного превышают подобные значения, представляя собой его локальные аномалии. Многие из подобных аномалий обуславливаются притоком тепла подземными водами в областях разгрузки гидротерм, очаги которых чаще всего наблюдаются в областях развития новейших движений земной коры, тяготея к зонам разломов.

Локальные термоаномалии, связанные с поступлением тепла с подземными водами, приводят к нарушению фоновой конфигурации изотерм. Подобная картина, например, может наблюдаться в местах поступления в осадочный чехол высоко температурных вод, циркулировавших в трещиноватых зон фундамента (рис. 10-2, Тепловой режим ..., 1970).

Важнейшим параметром, показывающим перераспределение тепловой энергии в земной коре является тепловой поток, величина которого определяется произведением геотермического градиента и теплопроводности горных пород $q = \text{grad } T \cdot \lambda$.

Работами Б.Г. Поляка и Я.Б. Смирнова (1968) установлено различие теплового потока в неоднородных тектонических структурах, с постоянством внутри каждой из них. Ими показано, что средние значения теплового в областях докембрийской

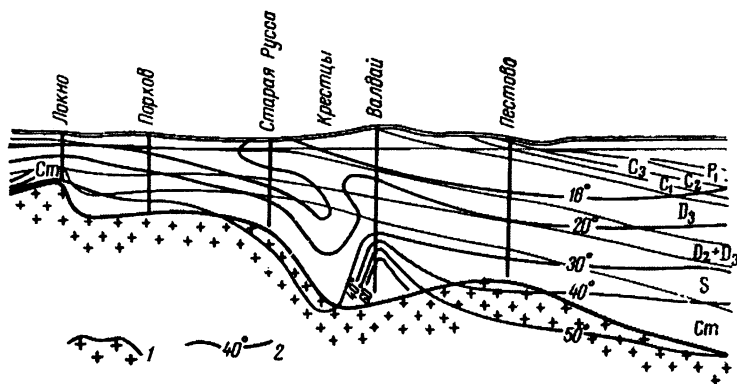


Рис. 10-2. Геолого-геотермический разрез через северо-западную часть Русской платформы (по «Тепловой режим...», 1970)
 1 – поверхность кристаллического фундамента; 2 – изотермы

складчатости составляет ~ 38 мВт/м², в областях каледонской – 46 мВт/м², в областях герцинской – 54 мВт/м², мезозойской – 62 мВт/м², кайнозойской – 75 мВт/м². Причем для последних в краевых прогибах она меньше среднего – 41 мВт/м², а в пределах горноскладчатых сооружений – больше – 77 мВт/м². Наиболее высокие средние значения теплового потока на континенте получены для районов кайнозойского вулканизма – 92 мВт/м². Причем вблизи вулканических аппаратов тепловой поток возрастает до 600 и более мВт/м².

Таким образом, существует тесная зависимость величины кондуктивного теплового потока от возраста тектонической активности (рис. 10-3), которая существует как на континенте, так и в пределах развития океанической коры. В пределах последней, максимальные значения теплового потока приурочены к осевым частям срединно-океанических хребтов, где происходит вынос мантийного вещества и образование новой коры, остывание которой по мере удаления от зоны спрединга приводит к постепенному снижению величин кондуктивного теплового потока. Близкие к максимальным значениям теплового потока (220–470 мВт/м²) были определены в Срединно-Кайманской рифтовой зоне, являющейся современным центром спрединга, в 4-м рейсе нис «Академик Николай Страхов» (Геотермальная активность..., 1990). Еще более высокие значения теплового потока были установлены в 8-м рейсе этого же судна во впадине Пескадеро в Калифорнийском рифте, где его максимальное значение

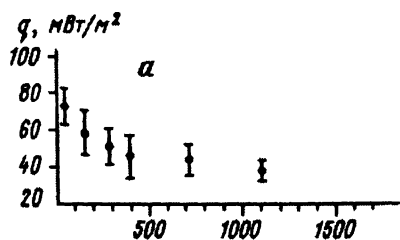


Рис. 10-3. Зависимость кондуктивного теплотопотока от возраста: а – тектоно-магматической активности на континентах, б – океанического дна (по Б.Г. Поляку, 1988). По оси координат – величина теплового потока в мВт/м², по оси абсцисс – время в млн лет. Отрезками прямых показана величина стандартного отклонения в каждой возрастной выборке

в центре впадины составило 1346 мВт/м² (Воробьев, Зверев, Кононов и другие, 1990). Минимальные значения теплового потока связаны с зонами субдукции, где происходит нисходящее движение океанической коры и ее подвижка под континентальную.

Среднекластерное значение кондуктивного теплового потока по всему земному шару составляет 59 мВт/м² и 1,41 ЕТП (1 ЕТП = 1·10⁻⁶ кал/см²с) (Поляк, 1988).

Конвективное перераспределение тепла

Конвективное перераспределение тепла в земной коре связано в основном с подземными водами. Наиболее интенсивно этот процесс осуществляется в верхних частях земной коры, где подземные воды активно мигрируют под действием гравитационного поля Земли.

Самое заметное влияние циркуляции подземных вод на температурный режим верхних частей земной коры проявляется на участках нисходящего их движения в областях питания и восходящего – в местах разгрузки. При нисходящем движении подземных вод происходит снижение температур по разрезу, а при восходящем – повышение.

Достаточно сложной является определение выноса тепла подземными водами – конвективной составляющей теплового потока из недр Земли. Существуют достаточно отличающиеся друг от друга количественные оценки выноса тепла подземными водами. Так согласно одним исследователям (Тепловой режим..., 1970), региональный вынос тепла подземными водами не может превышать 0,16 ЕТП. В то же время, Н.М. Фролов (1966) получил среднюю удельную величину выноса тепла подземными водами в 0,45 ЕТП, т.е. в три раза выше чем в первой оценке. Такая разница объясняется условиями выбора мощности зоны активного подземного стока, ответственного за конвективный вынос тепла из недр. Авторы (Тепловой режим..., 1979) минимальных значений регионального конвективного теплопереноса считают, что вся масса подземного стока в верхних частях земной коры относится к так называемой зоне грунтового стока, сосредоточенного выше «нейтрального слоя», вследствие чего тепловой перенос этими водами контролируется только инсоляцией.

Более тщательный анализ особенностей подземного стока показывает, что мощность зоны активного в пределах платформ достигает 100 м, а в горно-складчатых областях – 200 м (Зверев, 1983, 1993). В связи с этим, была сделана попытка оценить вынос тепла подземными водами из верхней части земной коры для отдельных зон водообмена, массопотоки подземных вод в которых могут играть определенную роль в переносе тепла.

В связи с тем что мощность зоны активного водообмена существенно превышает среднюю мощность гелиотермозоны и, учитывая, что с глубиной массопоток подземных вод зоны активного водообмена уменьшается, было принято, что 50% массопотока подземных вод зоны активного водообмена реализуется выше границы нейтрального слоя, а вторые 50% – ниже, т.е. ответственной за вынос глубинного тепла может быть половина масса воды подземного стока из зоны активного водообмена, избыточная температура которой в платформенных областях составляет 1°С, а в горно-складчатых областях – 2,5°С.

Оценен также вынос тепла подземными водами из зоны замедленного водообмена,

мощность которой в сумме с мощностью зоны активного водообмена принята равной средним высотам континентов в пределах платформенных и горно-складчатых областей.

Исходные параметры расчетов и их результаты приведены в табл. 10-1, из которой следует, что средний удельный вынос тепла подъемными водами в пределах континентов без учета областей гидротермальной активности составляет 0,503 ЕТП т.е. близки данным полученным Н.М. Фроловым (1966).

На основании этих данных были также оценена конвективная составляющая тепловых потоков на континенте без учета разгрузки гидротерм, которая оказалась равной $3,13 \cdot 10^{12}$ Вт.

Конвективный вынос тепла подземными водами определяется также и разгрузкой гидротерм. Как показали многие исследователи (Поляк, 1988), в настоящее время с большой уверенностью можно говорить, что практически всю массу их составляют инфильтрационные воды: метеорные на суше и океанические, которые вовлекаются в подземный конвекционный круговорот, приводящий к перераспределению потока тепла из недр Земли.

Детальная количественная оценка гидротермальной деятельности в пределах развития континентальной коры выполнена Б.Г. Поляком (1988), которая по его оценке составляет $0,55 \cdot 10^{12}$ Вт, причем на островные дуги приходится $0,11 \cdot 10^{12}$ Вт, а на краевые и окраинные моря – $0,44 \cdot 10^{12}$ Вт.

Более сложна оценка конвективного выноса тепла гидротермами в пределах океанической коры, где она в значительной мере сосредоточена в гигантской системе рифтов и срединно-океанических хребтов, протянувшихся почти на 60000 км.

В основу количественной оценки конвективного выноса тепла океаническими гидротермами Б.Г. Поляком (1988) были положены его исследования в Исландии, в Срединной зоне которой, лежащей на оси Срединно-Атлантического хребта, удельная тепловая мощность разгрузки гидротерм составляет ~ 125 мВт/м². Геоэнергетический эффект разгрузки гидротерм в осевых зонах срединно-океанических хребтов принят Б.Г. Поляком (там же) равным геоэнергетическому эффекту вулканизма, как это следует, по его мнению, исходя из его результатов в Исландии. Однако, как пишет этот автор, его оценки в 3–10 раз меньше чем у других исследователей. В.Б. Курносов,

Таблица 10-1

Вынос тепла подземными водами с территории континентов

Зона водообмена	Геологическая структура	Площадь 10 ⁶ км ²	Мощность зоны. м	Подземный сток 10 ¹⁸ г/год	Избыточная температура °С	Удельный вынос тепла подземными водами кал/см ² с (ЕТП)
Активного	Платформа	90	100	4,371	1	$0,77 \cdot 10^{-7}$ (0,077)
	Горно-складчатые сооружения	59	200	6,139	2,5	$4,13 \cdot 10^{-7}$ (0,413)
Замедленного (выше современного уровня океана)	Платформа	90	200	0,620	3	$0,066 \cdot 10^{-7}$ (0,007)
	Горно-складчатые сооружения	59	155	0,046	23	$0,057 \cdot 10^{-7}$ (0,006)
Континенты		149		11,176		$5,023 \cdot 10^{-7}$ (0,503)

Таблица 10-2

Структура тепловых потерь Земли

Кора	Кондуктивный теплоперенос	Конвективный теплоперенос		Общие теплотери
		Вулканизм	Разгрузка подземных вод 10 ¹² ·Вт	
Континентальная				
Зрелая	11,96	0,017	3,13*	15,107
Формирующаяся	2,46	0,31	0,55	3,32
островных дуг	0,50	0,062	0,11	
краевых и внутренних морей	1,96	0,25	0,44	
Океаническая				
Талассократонов	10,26	—	—	10,26
Срединных хребтов	6,05	0,5	4,51*	11,06
Земля в целом	30,73	0,83	8,19	39,75
%	77,31	2,09	20,60	100

В основном по Б.Г.Поляку (1988), за исключением значений со звездочкой* полученных автором

ссылаясь на Дженкинса (Jenkins, Edmond, Corliss, 1978) и Уолдропа (Woldrop, 1980), использовавших донные по гелиевым потокам, считает, что в пределах срединно-океанических хребтов в гидротермальный процесс вовлекается $5,7 \cdot 10^6$ л/с морской воды, вынос тепла с которой составляет $5 \cdot 10^{19}$ кал/г. Наибольшую сложность в этой оценке составляет температура гидротерм, которая в максимальных случаях достигает 380°C . Для приведенных выше значений выноса тепла она должна составлять порядка 280°C , что несколько выше средней температуры воды в конвективной ячейки рифтовых циркуляционных систем. В данной работе последняя принята 190°C и, исходя из этого, энергетический эффект выноса тепла океаническими гидротермами составит $4,41 \cdot 10^{12}$ В, что существенно выше данных Б.Г. Поляка.

Как нам представляется, распространение данных об энергетическом эффекте вулканической и, особенно, гидротермальной деятельности в Исландии на все срединно-океанические хребты не вполне закономерно, так как в Исландии гидротермы формируются в основном за счет инфильтрации метеорных вод, имеющих достаточно непостоянный сезонный режим, а в срединно-океанических хребтах за счет поступления постоянно присутствующих под достаточно высоким гидростатическим давлением морских вод.

Полученными данными по конвективному выносу тепла подземными водами на континенте и в океане для срединно-океанических хребтов послужили дополнением к составленной Б.Г. Поляком (1988) структуре тепловых потерь Земли (табл.10-2), существенно изменив соотношение между кондуктивными и конвективными теплотерями. В соответствии с этим теплотери, связанные с разгрузкой подземных вод на континенте, в переходной зоне и в океане составляют $8,13 \cdot 10^{12}$ Вт (20,60% от общих теплотери), т.е. значительно выше чем получено Б.Г. Поляком. Мы не абсолютизируем эти данные и считаем их максимально возможными. Вполне вероятно, что истина может лежать где-то между полярными оценками.

ГЛАВА 11

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И ФОРМИРОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

В первых главах монографии была рассмотрена и количественно оценена роль подземных вод в перераспределении породообразующих химических элементов и показана их роль в развитии процессов выветривания и литогенеза. Велико и значение подземных вод в массопереносе металлов и других химических элементов и соединений, образующих месторождения различных полезных ископаемых. Как и в других главах здесь не рассматривается все многообразие процессов формирования месторождений отдельных соединений. Задача состоит в том, что бы показать роль и значение подземных вод в этих процессах.

Современные гидротермальные растворы и рудогенез

Формирование рудных полезных ископаемых в своем большинстве связывается с деятельностью гидротермальных растворов различного генезиса (Смирнов, 1976 и другие). Как было показано в главе 10, наиболее мощные гидротермальные системы связаны с глобальными системами океанических рифтов, а так же островных дуг и активных континентальных окраин, обусловленных конвекцией вещества мантии и движением плит земной коры.

Значительное большинство мощных подводных гидротермальных систем находятся в зонах современного спрединга срединно-океанических хребтов, а так же задуговых бассейнах юго-западной части Тихого океана.

Источником энергии большинства гидротермальных систем срединно-океанических являются магматические очаги шириной 2–4 км, кровля которых находится на глубине 1–3 км.

Гидротермальные системы на дне океана представляют собой конвективную систему с эндогенным источником – магматическим телом, и резким преобладанием экзогенной составляющей – морской воды во флюидной фазе, достигающих в ходе нисходящего движения глубин нескольких километров (рис. 11-1). Восходящая ветвь этой системы представлена высокотемпературными растворами, формирование химического состава которых, как показали многие исследователи (Курносов, 1986; Гричук, 2000 и другие), происходит в результате взаимодействия морских вод с ба-

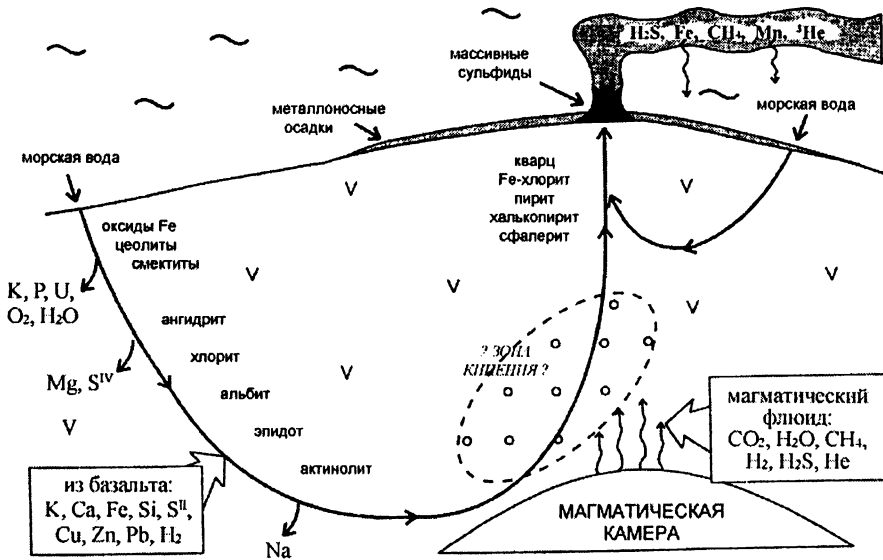


Рис. 11-1. Схема геохимических процессов в гидротермальной системе срединно-океанического хребта. (по Д.В. Гричуку, 2000)

зальтовыми породами срединно-океанических хребтов. На дне океана в итоге разгружаются высокотемпературные (свыше 300°C) хлоридно-натриевые слабокислые (pH 3–5), содержащие очень высокие концентрации металлов (Fe, Mn, Zn, Cu и др.). Наиболее характерные химические анализы металлоносных растворов гидротермальных систем Восточно-Тихоокеанского поднятия на 21° с.ш., хребте Хуан де Фука, впадины Гуаймас в Калифорнийском рифте, зоны ТАГ на Срединно-Атлантическом хребте и бассейна Лоу в задуговом бассейне Тихого океана приведены в табл. 11-1. Специфической геохимической особенностью гидротермальных растворов рифтовых систем является переход магния из жидкой в твердую фазу с образованием в ходе нисходящей ветви циркуляции магнезиальных хлоритов. Общая схема геохимических процессов, реализуемых в гидротермальных системах срединно-океанических хребтов, приведена на рис. 11-1.

В результате взаимодействия морских вод с базальтовыми породами в гидротермальный флюид переходят значительные количества многих химических элементов, концентрация которых возрастает на 2–7 порядков, в том числе Mn – на 7 порядков, Fe, Zn, Cu – на 5 порядков, Si – на 3, Ba, Al – на 2, по сравнению с их содержанием в морской воде.

Разгрузка гидротерм в осевой части срединно-океанических хребтов сопровождается постройками конусообразной формы высотой до 60 м и диаметром до 250 м и примыкающими к ним в радиусе нескольких тысяч метров гидротермальных рудных полей, основными минералами которых как первых, так и вторых являются пирит, марказит, халькопирит, сфалерит, вюрцит, опал, ангидрит и барит (Гидротермальные сульфидные руды..., 1992).

Многими исследователями (Кривцов, 1981, 1987 и другие), показано большое

Таблица 11-1

Химический состав высокотемпературных гидротерм океана (мг/л)

Показатели, компоненты,	1	2	3	4	5
t°C	355	315	328	366	334
Минерализация	31877	37255	41599	40729	49901
pH	3.6	5.9	3.5	3.35	2
K	1030	1600	1070	680	3160
Na	10790	11920	12260	13700	14510
Mg	0	0	0	0	0
Ca	680	1390	1920	1260	1690
Cl	18030	21790	22680	23140	28770
SO ₄	59	–	–	–	–
CO ₂	–	486	2250	–	–
SiO ₂	1060	1350	925	1275	890
H ₂ S	260	170	250	200	7
Fe	43	83	61	320	143
Mn	39	8	65	38	400
Zn	5,9	1,3	7,4	3,1	200
Cu	0,6	0,07	0,015	7,3	2,2
Pb	0,04	0,05	0,06	–	0,83
Li	6,4	5,9	4,6	2,9	4,4
Rb	2,4	5,8	–	0,8	5,9
Cs	0,03	–	–	0,015	0,21
Sr	7,5	20,4	17,3	98	10,8
Ba	1,4	7,6	3,6	–	5,51
NH ₄	1,4	238	–	–	–
As	0,016	0,082	–	–	0,0005
Se	0,005	0,008	–	–	–
Br	71,8	87	78	–	9,3
B	5,6	17,9	6,6	4,0	9,3
Al	0,13	0,10	–	–	–
Co	0,004	0,0003	–	–	–
Cd	0,016	0,003	–	–	–
Ag	0,003	0,0002	–	–	–
I	–	7,5	–	–	–

1. Восточно-Тихоокеанское поднятие, 21°сш. SW. (Von Damm, 1990).

2. Калифорнийский залив, бассейн Гуаймос. (Von Damm, 1990).

3. Подводный хребет Хуан-де-Фука, Inferno. (Butterfield et al., 1990).

4. Срединно-Атлантический хребет, ТАГ 26°сш. Black smokers (Edmond et al., 1995).

5. Задуговый бассейн Тихого океана, бассейн Лой. Поле Vai Lili. (Fouquet et al., 1993).

сходство современных сульфидных руд, образующихся на дне океана, с древними колчеданными залежами.

Выносимые гидротермами железо и марганец рассеиваются в океанической толще и служат основным источником формирования широко распространенных в донных океанических осадках железо-марганцевых конкреций (Страхов, 1976, Лисицын, 1974).

Процесс спрединга реализуется не только в пределах срединно-океанических хребтов, но выходит и на континент, где развивается континентальный рифт, как в Калифорнии, или на границе континентальных плит, образуя межконтинентальный рифт, как в Красном море. В названных районах в пределах зоны функционирования конвекционных гидротермальных систем находятся эвапоритовые формации, что существенно повлияло на состав существующих здесь гидротерм.

Гидротермальная система Солтон Си расположена на продолжении рифтовой долины Калифорнийского залива в зоне современной активизации, приуроченной к глубинному разлому Сан-Андреас. Здесь на глубине 1,5 км встречены (Muffer, White, 1969) высокотемпературные ($>300^{\circ}\text{C}$), соленые (минерализация >250 г/л) металлоносные гидротермальные рассолы (табл. 11-2). При откачке рассола на стенках обсадных труб выпадал железистый опал, содержащий химические элементы рудной минерализации и являющийся современным аналогом медных и медно-серебряных месторождений. Видимый расход из слабых горячих источников вокруг Ю-В-части оз. Солтон Си по данным П. Мафлера и Д. Уайта не превышает 100 м³/сут.

Изотопные исследования показали, что вода в гидротермальной системе Солтон Си имеет метеорное происхождение. Формирование химического состава этих гидротерм имеет довольно сложный характер. Их высокая температура обусловлена съемом тепла конвекционным потоком, погружающимся в зоне разлома Сан-Андреас на достаточно большую глубину, где по данным Г. Хелгесона (Helgeson, 1968) достигает 711 мВт/м². Высокая концентрация Na, Ca и Cl связана с рассолом солерод-

Таблица 11-2

**Химический состав термальных рассолов Калифорнийской
и Красноморской рифтовых зон**

Показатели, компоненты, мг/л	1	2	Показатели, компоненты, мг/л	1	2
$t^{\circ}\text{C}$	300	105	Li^+	215	не опр.
Минерализация*	258	298,48	Rb^+	102	не опр.
pH	5,2	5,0	Cs	14	не опр.
Eh		-100	Sr^{2+}	400	не опр.
K^+	17500	2203	Ba^{2+}	235	не опр.
Na^+	50400	103508	Pb	102	0,7
Mg^{2+}	54	895	Fe	2290	94
Ca^{2+}	28000	6607	Mn	1400	94
Cl^-	155000	183803	Ni	не опр.	не опр.
SO_4^{2-}		989	Cu	8	0,35
HCO_3^-	150	165	Zn	540	5,9
Br^-	120	153	H_2SiO_3	520	86
I^-	18	не опр.	Al	4,2	не опр.
F	15	не опр.			
H_3BO_3	520	не опр.			
As	12	не опр.			

Примечание: * в г/л

1. Гидротермы Солтон Си, Калифорния (Muffer, White, 1969).

2. Термальный рассол, впадина Атлантис П, Красное море (Эмери и др., 1974).

ного бассейна, образующегося в условиях высокой температуры (Смирнов, 1967), а, возможно, и участием в глубокой конвекции соленых вод оз. Солтон Си. Интересной чертой этих гидротерм является низкая концентрация магния, что говорит о глубокой циркуляции раствора и возможном участии магматических пород во взаимодействии с подземными водами глубокой циркуляции. Высокие показатели концентрации хлора и температуры создают благоприятные условия для накопления в рассоле Fe, Mn, Zn, Cu и других металлов, мобилизуемых из водовмещающих пород и образующих хлоридные комплексы при высоких температурах.

С рифтовой системой в Красном море связаны и термальные рассолы, обнаруженные в глубоководных впадинах Атлантик II и Дискавери. Они образованы в результате накопления в них высоко плотных хлоридно-натриевых растворов, формирующихся в зоне рифтовых глубинных разломов, и связанных с конвективной циркуляционной системой, захватывающей. эвапоритовую толщу. Температура рассолов на выходе составляет 105°C, (табл. 11-2). В результате разгрузки гидротерм на дне впадин накапливаются металлоносные осадки, главными компонентами которых являются гидроокислы железа и кремнезем, а рудные – представлены сульфидами железа, цинка, меди, окислами и карбонатами марганца. Рудная минерализация в верхних десяти метрах осадка впадины Атлантик II составляет около $83 \cdot 10^6$ тонн (Эмери и другие, 1974). Несомненно, что рассолы, состав которых приведен в табл. 11-2, уже сбросили содержащиеся в них металлы в твердую фазу, сосредоточенные в металлоносных осадках.

С точки зрения изучения роли подземных вод в формировании рудных месторождений, несомненный интерес представляют термальные рассолы полуострова Челекен (Миграция..., 1973). Они имеют хлоридный натриево-кальциевый состав с общей минерализацией 230–290 г/л, температурой достигающей 92°C (табл. 11-3)

Таблица 11-3

Химический состав рассолов полуострова Челекен (по Л.М.Лебедеву, 1975)

Показатели, компоненты, мг/л			Показатели, компоненты, мг/л		
	1	2		1	2
t°C	58	65	Li	8,5	6.6
Минерализация*	262	265	Rb	1,0	0,2
pH	6,0	5,75	Cs	нет	нет
Eh	+150	+125	Sr	825	750
K	620	560	Ba	18,0	15,5
Na	73430	75500	Pb	2,54	2,5
Mg	3232	3456	Fe	19,5	19,9
Ca	22942	21898	Al	0.036	0,054
Cl	160000	162000	Mn	48,0	50,5
SO ₄	370	247	Ni	0,8	0,8
HCO ₃	170	18,3	Cu	1,67	2,32
CO ₂	74,8	76,0	Zn	3,06	3,60
Br	499	656	Cd	0,5	0,75
I	20,9	23.8	Mo	0,03	0,025
H ₂ BO ₃	265	83			
As	0,6	0,6			

Примечание: * в г/л

1 – скважина Э-81, водоносный горизонт II; 2 – скважина Э-99, водоносный горизонт III

и достаточно высокими концентрациями свинца, цинка и меди, достигающими нескольких мг/л. При разгрузке термальных рассолов из скважин в обсадных трубах происходит выпадение самородного свинца, а на поверхности образование осадка, в котором происходит кристаллизация пирита и сфалерита. В естественных условиях (Лебедев, 1975) при их смешении с сероводородными водами верхних горизонтов в благоприятных геолого-структурных условиях, начиная с четвертичного периода, происходит формирование рудных тел полиметаллического состава.

Резко отличаются от гидротерм океанических рифтов гидротермальные системы островных дуг, основным источником водной массы которых являются инфильтрационные маломинерализованные воды метеорного происхождения.

В качестве примера рассматривается формирование геотермальных систем Восточного вулканического пояса Камчатки и связанных с вулканизмом гидротерм Курильских островов.

Наиболее высокотемпературные приурочены к средне-четвертичным постройкам Мутновского вулкана, характеризующегося кислым составом лав, а так же и Северомутновской вулканотектонической зоне (Вакин и другие, 1976), представляющей собой достаточно узкую депрессию с многочисленными разрывными нарушениями, заполненную продуктами современного вулканизма.

Наиболее высокотемпературные фумарольные выделения и кислые воды кипящих котлов (табл. 11-4) представляют собой сульфатные кальциевые воды с высоким содержанием Zn, Al, Ni, Cr (Чудаев, 2003). В Северомутновской вулканической зоне гидротермы имеют хлоридный натриевый состав, pH которых меняется от 3 до 8, со значительным содержанием Sr, Al и Li и очень низкими концентрациями Mg.

Формирование химического состава гидротерм Мутновской системы связано с неглубоким залеганием магматического тела, обуславливающего их температурный режим (О.В. Чудаевым описан конденсат с температурой 490°C) и выделение газов, создающих кислую среду. Все это обеспечивает активное выщелачивание нагретыми инфильтрационными водами целого ряда химических элементов из различных вулканических пород, являющихся источником для формирования рудной минерализации.

Узон-Гейзерная гидротермальная система развивается в пределах вулканотектонической депрессии Большого Семьячика и Узона, относящейся к мезо-кайнозойскому субдукционному поясу. Магматические очаги, формирующие эту систему расположены на достаточно небольшой (2–2,5 км) глубине. По данным В.В. Аверьева с соавторами (1971), формирование этой структуры связано с мощной вспышкой кислого вулканизма. Как и другие подобные структуры, основное питание она получает за счет инфильтрации ультрапресных атмосферных вод и подземных вод наложенного артезианского бассейна, разгрузка которых осуществляется по ослабленным зонам (рис. 11-2). В своем большинстве это достаточно высокотемпературные (до 98°C) хлоридные натриевые сравнительно невысоко минерализованные воды со значительным содержанием Li, Rb, Cs, Al, B (табл. 11-4). Прогнозная исходная температура глубинных резервуаров этой системы значительно выше и по геохимическим геотермометрам превышает 200°C (Чудаев и другие, 2000). Следует отметить, что, производя очень большую работу по аргиллитизации водовмещающих толщ, разгрузка гидротерм приводит так же к образованию опало-алунитовых

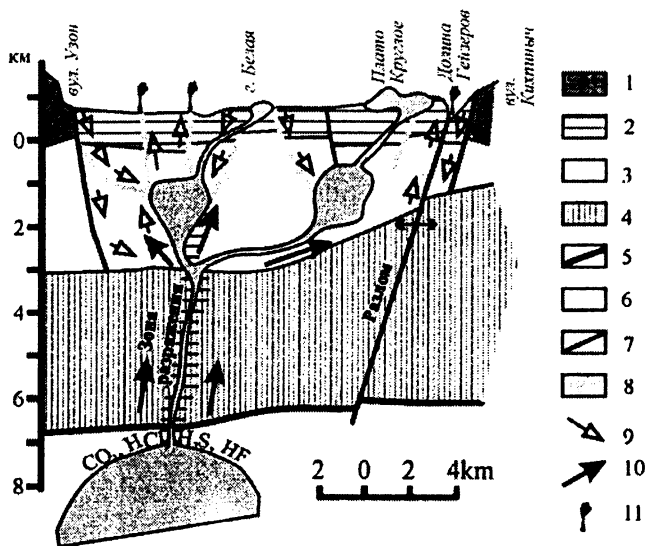


Рис. 11-2. Схематический разрез Узон-Гейзерной депрессии (по О.В. Чудаеву, 2003).

1 – плейстоценовые лавы и туфы прикальдерной стадии; 2 – кальдерные и при-кальдерные лаукстриновые отложения; 3 – доплейстоценовые вулканические отложения; 4 – меловые вулканокластические и кремнистые отложения; 5 – поверхность домелового фундамента; 6 – кольцевые разломы докальдерной стадии; 7 – разломы посткальдерной стадии; 8 – магматическая камера и поводящие каналы; 9 – направление потока воды; 10 – глубинные газы; 11 – выходы термальных вод

Таблица 11-4

Химический состав гидротерм Восточно-Камчатского вулканического пояса (по О.В. Чудаеву, 2003)

Показатели, компоненты, мг/л	1	2	3	4	5	6
t°C	158	93,9	06,1	90	73	92,5
pH		2,35	8,3	6,59	5,82	8,24
K	0,9	3,70	51,20	21	76,9	38
Na	3,7	25,80	259,0	246	1080	554
Ca	204,0	495,0	2,76	31,8	46,1	26,1
Mg	0,48	31,90	0,05	7,04	1,85	0,04
Cl			240	474	1760	793
SO ₄	619,0	1940,0	128,0	245	143	151
HCO ₃		0,0	160	13,1	<1	61
NH ₄			0,30	7,4	10,7	0,66
Si	1,15	26,7	362	76,1	91,3	89,3
Fe	0,1	170,0	0,05	0,07	0,198	0,006
Mn	0,04	2,36	0,003	0,248	0,288	0,002
Al	0,159	1,432	1,639	0,119	0,461	0,084
Cu	0,001	0,005	0,002	0,001	0,004	0,0007
Zn	1,796	0,180	0,003	0,0008	0,569	<0,001

Примечание: * в г/л.

Таблица 11-4 (продолжение)

Показатели, компоненты, мкг/л	1	2	3	4	5	6
F			3800	200	940	1180
Br			640	148	5300	1820
I			400	83,7	610	520
Li	1,32	10,15	1638,35	817,0	5990,3	2571,3
B	324,7	460,60	22400	11,2	66	20,1
Cr	2,1	6,24	0,36	1,3	2,4	1,55
Co	0,28	53,95	0,20	<0,1	<0,1	<0,1
Ni	6,72	42,13	2,84	2,1	5,8	1,8
Ga	0,12	2,56	7,45	<0,1	<0,1	1,4
Ge	0,21	0,76	39,30	5,3	32,8	32,1
Rb	1,76	5,23	343,81	0,28	2,4	0,28
Sr	461,96	944,13	35,17	133,8	207,8	58,7
Mo	0,06	1,89	95,56	<0,1	10,3	44,4
Cd	0,20	0,30	0,31	<0,04	1,0	<0,04
Sb	0,16	3,29	239,25	12,9	290,3	88,3
Cs	0,16	0,71	211,28	21,0	486,3	305,1
Ba	915,75	10,46	3,66	90,6	25,5	10,2
Pb	4,03	1,44	0,34	0,28	2,4	0,28

1. Вулкан Мутновский, fumarола.
2. Вулкан Мутновский, кипящий котел.
3. Мутновский район, Дачный участок, активная группа.
4. Кальдера Узон, источник Бурлящий.
5. Кальдера Узон, источник Центральный.
6. Долина Гейзеров, источник Великан–двойной.

пород со сравнительно невысокой рудно минерализацией ванадия, серебра, свинца и бария (Ильин, 1983).

Курильская островная дуга, отделенная от Тихоокеанской плиты глубоководным желобом, связана с погружением последней, фиксируемом геофизическими методами. Подобные условия повсеместно сопровождаются активной вулканической деятельностью.

Вулкан Менделеева, расположенный на острове Кунашир, сложен преимущественно андезито-базальтами и пирокластическими отложениями. Его экструзивный купол образован дацитами (рис. 11-3). Находящийся на том же острове вулкан Головина представляет собой усеченный конус с кальдерой внутри с двумя куполами, сложенными андезито-дацитами. На острове Итуруп гидротермы связаны с вулканом Баранского, а на острове Парамушир – вулканом Эбеко.

Большинство гидротерм Курильских островов высокотемпературные (до 98°), кислые (pH<2), сульфатные растворы (табл.11-5), разгружающиеся в своем большинстве в пределах fumarольных полей названных выше вулканов (Чудаев, 2003). Они характеризуются достаточно высокой концентрацией железа (десятки мг/л) и повышенным содержанием Co и Ni. Концентрация цинка в них достигает 1,5 мг/л, а свинца – сотни мкг/л. Повсеместно они характеризуются достаточно высокими концентрациями Al, достигающие в районе вулкана Эбеко 211 мг/л.

Щелочные хлоридные натриевые термы могут иметь высокую температуру (до

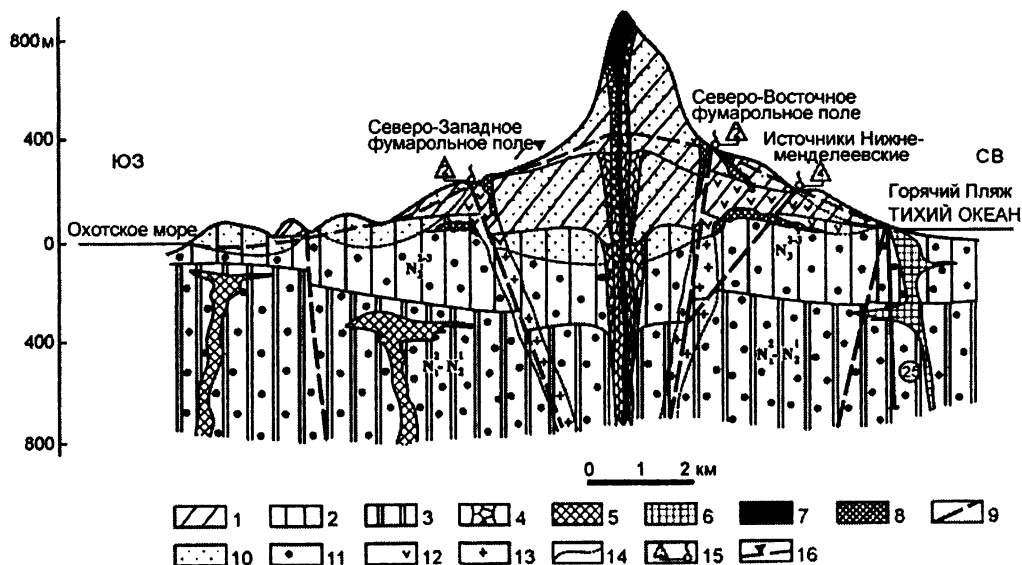


Рис.11-3. Схематический геолого-гидрогеологический разрез в. Менделеева (Басков, Суриков, 1989)

1 – пирокластические отложения и лавы андезитов; 2 – туфы, лавы базальтов; 3 – туфы, лавы липаритов; 4 – жерловые вулканические образования; 5 – гранитоиды; 6 – экструзии лмпаритов; 7 – дацитовый некк; 8 – колчеданные руды; 9 – разломы; 10–12 – подземные воды: 10 – пресные, 11 – щелочные хлоридно-натриевые, 12 – кислые сульфатные и хлоридные; 13 – эманации вдоль разломов; 14 – границы гидрохимических зон; 15 – фумарольные поля с кислыми водами; 16 – уровень фунтовых вод

145°C), но при разгрузке на поверхность она существенно снижается. Это нейтральные и слабощелочные воды с невысоким содержанием микрокомпонентов за исключением Cu и As.

Вторичные преобразования водовмещающих пород связаны в основном с опализацией, алунитизацией и аргиллитизацией. Необходимо отметить, что, несмотря на значительный вынос гидротермами Курильских островов и Камчатки рудных элементов, активного накопления их в местах разгрузки не происходит и они в своем большинстве выносятся за пределы полей гидротермальных систем, где, особенно при контакте с морскими водами, и должна происходить их аккумуляция.

В связи с обсуждением роли гидротермальных растворов в рудогенезе, необходимо остановиться на мало изученных гидротермальных флюидах, связанных с остывающими интрузивными магматическими расплавами на достаточно больших глубинах. Процессы кристаллизации расплавов и сопровождающие их метасоматические изменения окружающих пород изучены достаточно хорошо и позволят говорить о большой роли протекающих при этом процессов в формировании различных рудных минералов, включая вольфрам, олово, золото, серебро, свинец, цинк, платину и другие. Несомненно (Коржинский, 1969), эти элементы мобилизуются и переносятся потом инфильтрационным флюидом, имеющим опережающий кислый фронт. Одна-

Таблица 11-5

**Химический состав гидротерм вулканов Курильских островов
(по О.В. Чудаеву, 2003)**

Показатели, компоненты, мг/л	1	2	3	4	5	6
t°C	94,1	84,7	145	37,4	90,6	96,5
Минерализация*						
pH	1.17	1.46	8.18	1.84	0.65	1.47
K	1,28	89,2	201	9,3	40,8	50,70
Na	6,34	597	2450	52,4	18,2	197,3
Ca	3,11	80,5	69,2	39,2	41,2	30,42
Mg	0,56	6,7	145,2	14,1	10,5	27,0
Cl	5,4	1734	6390	5,7	6420	2280
SO ₄	1598	2580	495	4200	12450	5225
HCO ₃	0	0	44,1	0	0	0
Fe	18,18	45,68	0,207	50,07	0,049	86,38
Al	27,5	42,8	0,221	187,0	29,1	211,05
Cu	0,004	0,039	0,098	0,003	0,026	0,008
Zn	0,134	1,632	0	,0199	,047	0,074

Примечание: * в г/л.

Таблица 11-5 (продолжение)

Показатели, компоненты, мкг/л	1	2	3	4	5	6
Br	101,3	3558	10700	2801	3682	1019
Li	4,88	459,3	652,7	11,44	3,01	198,8
Co	10,07	0,246	0,058	0,551	13,92	0,570
Ni	6,836	0,349	0	1,189	6,07	3,986
Ga	12,32	4,734	0,379	17,38	39,95	13,51
Rb	2,457	195,6	117,9	16,9	26,62	91,3
Sr	45,23	196,9	1172	239,6	1970	362,4
Mo	0,34	1,13	2,81	0,45	0,38	0,12
Sb	0,23	4,87	6,56	0,06	13,27	9,3
Cs	0,975	78,31	35,07	11,14	1,378	41,99
Ba	117	145,1	19,33	44,54	34,85	25,88
Pb	8,104	366,9	0	2,439	7,74	18,89
As	43,39	1487	281,3	18,05	26,97	468,7

1. О. Кунашир, вулкан Менделеева, проба к9.
2. О. Кунашир, вулкан Менделеева, проба к18.
3. О. Кунашир, вулкан Менделеева, проба к47.
4. О. Кунашир, вулкан Головина, проба к27.
5. О. Парамушир, вулкан Эбеко, проба п8.
6. О. Итуруп вулкан Барановского, проба и7.

ко о составе этих минералообразующих флюидов можно судить лишь косвенно и в частности по составу газовой-жидких включений в минералах. Изучение образцов, отобранных в различных районах Земли, показало, что основными компонентами

гидротермальных минералообразующих флюидов, кроме естественно воды, являются углекислота, водород, хлор, натрий, калий, кальций, кремнезем, фтор, бор и сульфаты,

Большую роль в транспортировке гидротермальных флюидов играют системы трещин. В конечном итоге они становятся кварцевыми жилами, к которым приурочиваются золотоносные, молибденовые другие минеральные ассоциации. Как отмечали В.Л. Барсуков и И.Д. Рябчиков (1980), гидротермальный процесс по мере охлаждения и затвердевания магматического расплава и появления в нем трещин может развиваться на его периферии, но и в самом магматическом теле.

Как правило, подобные гидротермальные растворы и связанные с ними гидротермальные месторождения обусловлены кислым магматизмом на его высокотемпературной стадии. По мере остывания магматических тел в гидротермальном процессе начинают постепенно преобладать инфильтрационные воды, как это было показано на примере магматических камер вулканических аппаратов Камчатки и Курил.

В заключение этого раздела приведем (рис.11-4) общую схему соотношения между моделью тектоники плит и образование руд в зоне формирования новой коры в зон субдукции (Алисон, Палмер, 1984). Образованные в спрединговой зоне гидротермальные руды будут вместе с литосферной плитой передвигаться к зоне субдукции и затем погружаться под континент. Весьма вероятно, что по мере погружения плит, их разогревания и взаимодействия с освобождающимися флюидами, в последние будут переходить и металлы. В общем случае первой начнет освобождаться ртуть, затем золото, серебро, медь, свинец и цинк в конце такие высоко температурные металлы как вольфрам и молибден. Вполне возможно, что с этими процессами связано возникновение металлогенических поясов (провинций).

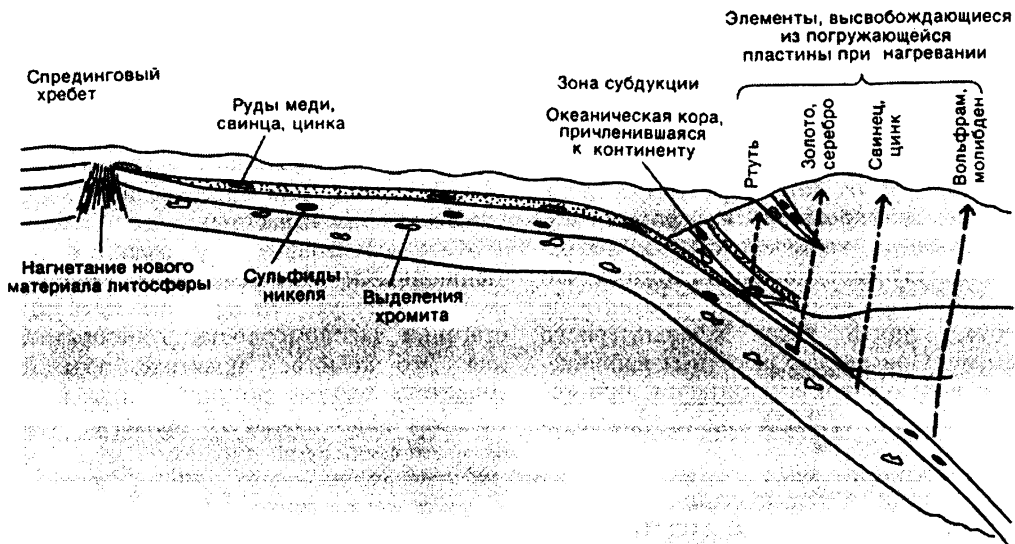


Рис. 11-4. Соотношение между моделью тектоники плит и образованием руд в зоне рождения новой коры и в зоне субдукции. (по А. Алисону и Д. Палмеру, 1984)

Подземные воды и полезные ископаемые

Формирование рудных полезных ископаемых осуществляется не только гидротермальными растворами, но и низкотемпературными подземными водами континентальных систем.

Это в первую очередь экзогенные месторождения зоны выветривания, образующиеся в результате гипергенного минералообразования в приповерхностных частях земной коры в зонах аэрации и активного водообмена подземных вод. Примером подобных месторождений могут служить тропические коры выветривания кислых пород, в которых конечным устойчивым продуктом преобразования является гиббсит, образующий при благоприятных условиях месторождения боксита. В случае преобразования основных и ультраосновных пород, латеритные коры выветривания могут образовать месторождения железных руд, содержащие иногда значительные количества Ni, Cr и Co.

Наиболее изучены гидrogenные месторождения урана, ведущее значение в образовании которых имеет его осаждение из подземных вод на восстановительных барьерах. В кларковых концентрациях уран широко распространен в самых разнообразных породах: пегматитах, отложениях древних гидротермальных систем, углях, битумах, песчаных торфяниках, фосфоритах, углеродистых сланцах и т.п. В зоне гипергенеза шестивалентный уран легко мигрирует в широком диапазоне pH в окислительной обстановке и слабо – в восстановительной, что приводит к его концентрации на сероводородном и глеевом восстановительных барьерах (Перельман, 1979). Рудные тела экзогенных месторождений урана могут формироваться непосредственно в водоносных горизонтах (рис 11-5). В них рудные тела не подчиняются ни стратиграфическому, ни фациальному контролю и занимают закономерное положение в эпигенетической зональности, формирование которой связано с инфильтрацией кислородных вод в сероцветные песчаные породы. Зона уранового оруденения в этом случае представлена сероцветными породами, обогащенными урановыми чернями и другими урановыми минералами.

Особо следует остановиться на достаточно неожиданной связью формирования алмазных трубок с подземными водами верхних частей земной коры.

Процессы кимберлитобразования связаны с тектоническими процессами, приводящими к оживлению глубинных разломов на древних кратонах с мощной корой и проникновению их до глубин 150–200 км (Летников, 2000). Исходной составляющей кимберлитовых пород является оливин (75–100%). Флюидные системы, формирующие месторождения алмазов, генерируются в астеносферном слое и характеризуются высоким уровнем восстановленности и минимальным соотношением H/C, в которых существуют условия термодинамического равновесия алмазов. Необходимо подчеркнуть, что вода практически единственный (в соответствующих *PT*-условиях) окислитель алмазов, Поэтому для их сохранности необходим очень быстрый, со скоростью более 1 м/с, подъем кимберлитовой расплава сквозь жесткую литосферу.

Модель формирования трубок взрыва месторождения алмазов им. М.В Ломоносова в Архангельской области, предложенная А.И. Маловым (2003), объясняет этот

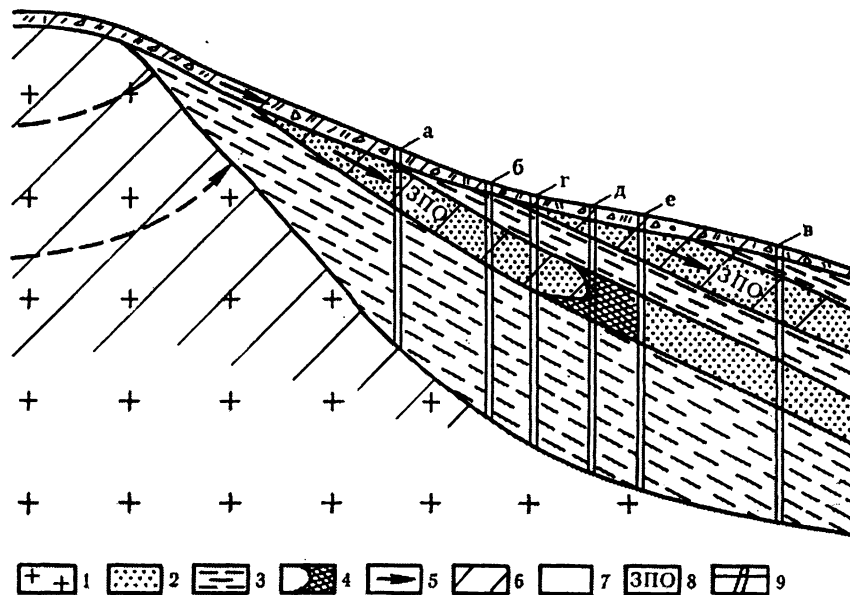


Рис. 11-5. Схема поисков нескрытых урановых месторождений на основе критериев эпигенетической зональности (по А. И. Перельману, 1989)

1 – изверженные горные породы, 2 – водоносные горизонты в осадочной толще – приподнятые крылья артезианского бассейна (пески и др.), 3 – водоупорные горизонты в осадочной толще (глины и др.), 4 – рудные залежи на восстановительном барьере, 5 – направление движения вод, 6 – красные, бурые, желтые, зеленые породы с окислительной обстановкой (гидроокислы железа и др.), 7 – серые породы с восстановительной обстановкой (пирит, органические вещества и др.), 8 – зоны пластового окисления (ЗПО), 9 – скважины поискового бурения на артезианском склоне (а, б – дорудные в зоне пластового окисления, в – зарудные в зоне восстановленных пород, г, д, е – рудные на участке детальных поисков)

процесс дополнительным испарением подземных вод инфильтрационного происхождения в вендском базальном горизонте осадочного чехла, перекрывающем прорываемый кимберлитовой магмой кристаллический фундамент.

При существующих здесь гидрогеологических параметрах для гидроразрыва и образования трубки взрыва необходима масса воды, заключенная в породах диаметром 1,8 км. До внедрения в осадочный чехол кимберлитовый расплав практически не взаимодействует с подземными водами. На стадии прорыва происходит его охлаждение на 700–800°C, сопровождаемое испарением объема воды, превышающим объем расплава в 7 раз. А.И. Малов (2003) считает, что формирование трубок взрыва месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова за счет парообразования в базальном горизонте осадочного чехла хорошо согласуется с «гидровулканической» гипотезой образования алмазов (Lorenz, 1984; Гаранин, 1989). Эта модель объясняет существование промышленных концентраций алмазов в трубках взрыва за счет быстрого подъема «сухого» магматического расплава через кристаллические слои литосферы и быстрого прорыва осадочного чехла с достаточным для сохранения алмазов охлаждением расплава подземными водами.

Однако, благоприятные для этого условия существуют не повсеместно. На рис. 11-6 показано, что содержание алмазов в трубках взрыва Золотницкого поля находится в прямой зависимости от мощности прорываемых рифейских отложений, которые в силу недостаточной водонасыщенности не дают возможности реализации одного мощного взрыва для прорыва кимберлитового расплава, заставляя его продвигаться посредством ступенчатых газовых прорывов. В результате этого алмазы в условиях длительного насыщения «сухого» расплава водой рифейского водоносного комплекса при недостаточно быстром охлаждении окислялись.

Настоящий пример показывает тесную связь процесса формирования месторождений алмазов с гидрогеологическими условиями региона.

Наконец, нельзя не остановиться на условиях формирования и рассеяния углеводородов, которое в толще земной коры совершается при непосредственном участии подземных вод.

Все существующие гипотезы происхождения нефти и газа большое значение отводят водной миграции углеводородов, особенно нефти, так как она переносится как в водорастворенном, так и во взвешенном в воде состояниях.

Причем если для образования нефтяных залежей наибольшее значение имеет их подвижность, то для их сохранения, наоборот, – их застойность.

Наибольшей миграционной способностью обладает углеводородный газ метанового состава, наименьшей – тяжелые углеводороды. Среди нефтей самая высокая миграционная способность у легкой нефти. Перемещение нефти и газа в пластовые и литологические ловушки реализуется благодаря фильтрации и всплыванию. Фильтрация, осуществляемая по закону Дарси, является одним из основных механизмов в переносе нефти и газа в трещиноватых и пористых средах. Движение нефти и газа по пласту происходит под действием сил всплывания углеводородов в водонасыщенной среде и гидравлической силы движущей воды и определяется соотношением наклонов пьезометрической и структурной поверхностей в пласте.

Аккумуляция углеводородов в залежах происходит либо путем дифференциального улавливания, либо по гравитационному принципу. В первом случае нефть и газ, движущиеся вместе с водой в пласте, при встрече ловушек, расположенных на разных гипсометрических уровнях, газ в первую очередь заполняет первые ловушки, вытесняя воду и нефть в расположенные гипсометрически выше. При гравитацион-

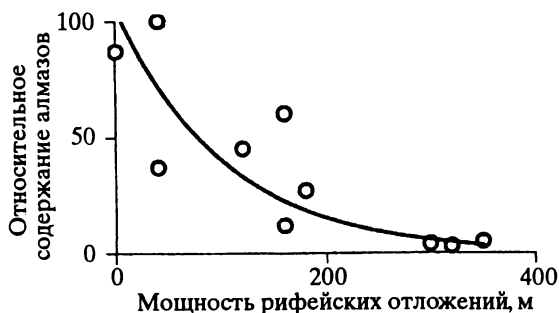


Рис. 11-6. Зависимость содержания алмазов в трубках месторождения алмазов им. М. В. Ломоносова от мощности прорываемых ими рифейских отложений. (по А.И. Малову, 2003)

ном разделении большую роль играет соотношение начального пластового давления и давления насыщения. Если выше первое, то происходит выделение газа и образуются чисто газовые шапки, во втором – газ мигрирует в водорастворенном состоянии и вначале образуется нефтяные залежи в нижерасположенных ловушках, а газа – в приподнятых (Пиннекер, 1982).

Большое значение имеет и вертикальная миграция углеводородов, Нефтегазовые месторождения обычно тяготеют к зонам древних и современных разгрузок подземных вод.

Разрушение залежей нефти и газа происходит как за счет привноса кислорода и окисления углеводородов, так и механически – движущимися подземными водами.

ГЛАВА 12

АНТРОПОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СРЕДА

Совокупность антропогенных изменений гидрогеологических условий можно свести к двум основным типам: гидрогеодинамическому и гидрогеохимическому (Зверев, Казенков, 2003).

Под гидрогеодинамическими изменениями в данном случае понимаются техногенные нарушения природного баланса питания и разгрузки подземных вод и, как следствие, естественного режима последних на конкретных территориях.

Под гидрогеохимическими изменениями понимаются техногенные нарушения естественных химических параметров подземных вод, обуславливающих их взаимодействие с минеральным веществом горных пород.

Гидродинамические изменения

Гидрогеодинамические изменения заключаются в снижении или увеличении среднесуточной глубины залегания грунтовых и подземных вод, а также существенных колебаниях их амплитуд и расходов.

Кроме того, при определенном геолого-литологическом строении приповерхностной толщи под воздействием определенных антропогенных процессов, часто происходит образование локальных линз техногенной верховодки в ранее необходимых грунтах зоны аэрации. Подобные линзы иногда могут сливаться и формировать новый, первый от земной поверхности постоянный, выдержанный на относительно больших площадях горизонт подземных вод техногенного происхождения.

В результате изменения нисходящего перетока из горизонта грунтовых вод, при водоотборах подземных вод из залегающих ниже межпластовых водоносных горизонтов происходят существенные нарушения приходно-расходных статей баланса глубоких горизонтов подземных вод, ведущие к значительной трансформации их динамических параметров.

Гидрогеодинамические изменения происходят при возникновении и последующем влиянии на гидрогеологическую обстановку определенной совокупности антропогенных факторов, под которыми в данном случае понимаются конкретные техногенные физические воздействия на динамические характеристики горизонтов подземных вод.

Физические воздействия могут быть прямыми или опосредованными, временными или относительно постоянными, а также иметь одностороннюю или противоположную балансовую направленность (в сторону пополнения или истощения горизонта подземных вод).

Строительная группа воздействий обусловлена собственно техническими процессами гражданского, промышленного, гидротехнического, транспортного и других видов строительства, Эксплуатационная группа воздействий в целом определяется процессами штатного (нормального) и нештатного (например, частично неисправного, даже аварийного) функционирования созданной технической системы, ее дальнейшего постоянного развития, усложнения, инженерного обеспечения (например, водоснабжение), периодической реконструкции, поддержания в эксплуатационной норме на протяжении всего жизненного цикла (плановые и аварийные ремонты), а также при определенной необходимости частичной или полной ликвидации или замены.

Прямые временные физические воздействия односторонней (например, «разгрузочной») балансовой направленности, происходят при понижениях уровня грунтового водоносного горизонта с целью прокладки в неблагоприятных гидрогеологических условиях сетей подземных инженерных коммуникаций.

Яркими примерами прямых относительно постоянных и очень мощных техногенных физических воздействий на водоносные горизонты (той же балансовой направленности, но относящихся к эксплуатационной группе) могут служить работы крупных водозаборов, осуществляющих добычу (особенно принудительную откачку) качественных подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения отдельных населенных пунктов и целых городских агломераций; технические приемы осушения шахт и штолен на месторождениях твердых полезных ископаемых; функционирование различных типов постоянно действующих искусственных дренажей на городских территориях.

Типичными примерами аналогичных техногенных физических воздействий, но противоположной «пополнительной» балансовой направленности являются следующие приемы: захоронение (принудительная закачка) жидких промышленных отходов в глубокие водоносные горизонты; законтурное и т.п. обводнение нефтяных месторождений с целью повышения объемов добычи нефти; аналогичные закачки условно чистых (очищенных) технических вод в ряде промышленных производств при невозможности поверхностного водоотвода.

Весьма типичный и наиболее распространенный пример прямого, в основном эксплуатационного, относительно постоянного, но несанкционированного техногенного физического воздействия той же балансовой направленности – массовые утечки из стоко- и водонесущих наземных и, особенно подземных, инженерных коммуникаций в пределах застроенных территорий.

При данном весьма нежелательном физическом воздействии свою негативную лепту в несанкционированное техногенное пополнение грунтовых и подземных вод вносят как крупные аварийные, так и незначительные мелкие систематические утечки потребляемых чистых вод и сбрасываемых загрязненных водных стоков. Необходимо иметь в виду, что именно эти систематические составляющие утечек в много-

летнем плане гораздо более весомы по общим объемам и негативным материальным и социальным последствиям для урбанизированных территорий.

Основным отрицательным, вредным, нежелательным результатом вышеуказанных потерь потребляемых и сбрасываемых хозяйственно-питьевых, технических и сточных вод является формирование техногенного подтопления грунтовыми водами отдельных инженерных объектов и больших застроенных территорий.

Непосредственно вместе с формированием техногенного подтопления территорий часто происходят и процессы разнотипного техногенного загрязнения приповерхностных грунтов и приуроченных к ним грунтовых водоносных горизонтов инфильтрирующимися утечками загрязненных промышленных и бытовых стоков. Это прежде всего различные типы химического загрязнения, а также бактериальное и тепловое загрязнение геологической среды.

Другое, во многом аналогичное техногенным утечкам физическое воздействие «положительной» балансовой направленности, также часто приводящее к формированию техногенного подтопления, – «гидротехнический» подпор подземных вод в прибрежных зонах искусственных водохранилищ, каналов и других водоемов и техногенно изменяемых (регулируемых в сторону повышения водной поверхности) природных водотоков.

Весьма схожими по генетическому механизму процессами являются так называемые барражный и планировочный типы подпора, также нередко вызывающие подтопление урбанизированных территорий. Барражный подпор естественных потоков грунтовых вод, направленных в сторону речных долин и других природных и искусственных дрен, возникает вследствие создания барражного эффекта зданиями и линейными сооружениями. Планировочный подпор очень близок по механизму происхождения к барражному и возникает при техногенной ликвидации (полной или частичной засыпке) естественных дрен – долин относительно не крупных постоянных и временных природных водотоков (балок, оврагов и т.п.). При формировании данных типов подпора баланс питания и разгрузки подземных вод смещается в сторону приходных статей из-за нарушения (частичного или полного прекращения) сложившейся ранее на территориях до их освоения разгрузки близких к земной поверхности водоносных горизонтов.

Следовательно, в целом механизмы развития техногенного подтопления заключаются в спровоцированном (утечками или другими антропогенными физическими воздействиями) нарушениями природного баланса питания и разгрузки грунтовых вод, приводящим к значительному, часто относительно резкому повышению уровня их постоянного горизонта или же к образованию в пределах зоны аэрации, обычно неоднородной по водопроницаемости, техногенных линз или целых горизонтов грунтовых вод типа верховодки.

Именно техногенные процессы повышения уровня собственно грунтовых вод и образования линз и горизонтов верховодки при воздействии утечек (т.е. при появлении дополнительного инфильтрационного питания грунтовых вод), а также возникновении различных типов подпора грунтового водоносного горизонта и понимаются под основными гидрогеодинамическими процессами формирования техногенного подтопления территорий как весьма негативного и нежелательного геологического явления.

Перечисленные выше гидрогеодинамические процессы относятся прежде всего к формированию так называемого явного типа подтопления, при котором относительно постепенно происходит восходящее полное водонасыщение приповерхностных толщ грунтов, ранее целиком относившейся к зоне аэрации.

Данные же процессы могут формировать и так называемый скрытый тип подтопления, при котором происходит неполное обводнение (постепенное, но часто значительное повышение влажности) грунтов, залегающих выше уровня грунтовых вод. При этом его повышение отжимает зону капиллярного поднятия подземных вод к земной поверхности.

«Скрытое» подтопление также часто формируется на данных территориях под влиянием иных техногенных физических воздействий. Характернейшие из них – создание слабо- и непроницаемых (для воздуха и воды) искусственных покрытий (бетонных, асфальтовых и др.). При этом, с одной стороны, снижается инфильтрация поверхностных водных стоков и соответствующая статья питания подземных вод, но с другой – испарение и транспирация влаги из грунтов зоны аэрации и с уровня грунтовых вод, т.е. важные статьи разгрузки последних. В результате из-за процессов тепловлагопереноса, идущих в зоне аэрации, непосредственно под искусственными покрытиями происходит конденсация и накопление грунтовой влаги, часто усугубляющие или полностью обуславливающие формирование подтопления «скрытого» типа.

Основные следствия подтопления городских территорий грунтовыми водами – заболачивание пониженных в рельефе участков, активизация загрязнения подземных вод, угнетение и гибель растительности, возникновение или активизация таких экзогенных геологических процессов как оползни, суффозия, эрозия. Спровоцированные подтоплением опасные геологические процессы, в свою очередь, могут привести к возникновению аварийных ситуаций даже катастрофического характера.

Анализируя различия между прямыми и опосредованными влияниями на динамическую составляющую гидрогеологических условий при урбанизации, отметим, что собственно процессы инфильтрации и фильтрации утечек, а также «барражного» подпора относятся к прямым физическим воздействиям на приповерхностные подземные воды, тогда как процессы «гидротехнического» и «планировочного» подпоров, а также конденсации и накопления влаги под искусственными покрытиями могут быть отнесены к очень широкой совокупности именно опосредованных воздействий.

Совокупность воздействий на окружающую среду приводят к следующим трансформациям природных сред, сопряженных с подземными водами и во многом опосредованно определяющих общую гидрогеологическую обстановку (Зверев, Казеннов, 2003):

- изменение естественного рельефа и микрорельефа местности (вертикальные планировки земной поверхности, засыпки долин временных и постоянных водотоков и т.п.) и, следовательно, нарушение естественной дренированности территории, т.е. условий естественного оттока за пределы последней поверхностного стока атмосферных и разгружающихся здесь подземных вод;

- изменение естественных гидрографических и гидрологических условий территории, часто выражающееся в целенаправленном искусственном регулировании ли-

нейного (постоянного и временного) и плоскостного поверхностного стока; в создании искусственных водоемов и водотоков (водохранилищ, накопителей, отстойников, каналов и др.); в заключении поверхностных водотоков в искусственные подземные коллекторы; в усложнении внутренней структуры и трансформации естественных водосборных бассейнов;

– изменение естественных параметров химического состава и физико-химических свойств приземных слоев атмосферы, а также воздушной среды зоны аэрации приповерхностных грунтов;

– изменение естественных параметров геологического строения, физико-химического состава и соответствующих водно-физических и других свойств грунтов зоны аэрации и залегающей ниже зоны водонасыщения;

– угнетение естественных почв и растительности и, как следствие, трансформация природных условий и процессов почвообразования и свободного водообмена между смежными природными средами (инфильтрации атмосферных, испарения и транспирации подземных вод).

Массопотоки природных вод, возникающие под влиянием антропогенной деятельности, включают расходы на бытовые нужды населения, промышленность, сельское хозяйство, заполнение водохранилищ и т.п.

Всего на земном шаре в 1985г. было изъято $3,92 \cdot 10^{18}$ г/год природных вод. Таким образом, в настоящее время величины антропогенных массопотоков воды стали соизмеримы с массопотоком подземных вод, достигая примерно его 40%. Большая часть воды, забираемой на бытовые и промышленные нужды в загрязненном виде возвращается обратно. В то же время, значительная масса воды, израсходованной на сельскохозяйственные потребности, в основном на орошение, теряется на испарение (табл.12-1). На долю водоотбора из подземных вод приходится $0,45 \cdot 10^{18}$ г/год (Тютюнова, 1987). Одновременно в водоносные горизонты закачивается $0,42 \cdot 10^{18}$ г/год загрязненных вод.

Пока эти величины, по сравнению с общим массопотоком подземных вод, невелики, составляют всего 4 его процента. Таким образом, можно заключить, что в настоящее время в глобальном плане перераспределение масс воды под влиянием антропогенной деятельности пока сравнительно мало. В тоже время, следует иметь ввиду, что отбор подземных вод и закачки в водоносные горизонты на 2–3 порядка превышают массопотоки литогенетического и геологического циклов круговорота подземной гидросферы.

Таблица 12-1

Основные массопотоки природных вод антропогенного происхождения (1985г)

Характеристика водопотребления	Изъятие		Сброс	
	км ³	10 ¹⁸ г/год	км ³	10 ¹⁸ г/год
Населением	245,3	0,25	207,6	0,21
Промышленностью	1065	1,06	1011	1,02
Сельским хозяйством	2448	2,45	510	0,51
Водоохранилищами	165,5	0,26	95,0	0,10
Всего	3923,8	3,92	1823,6	1,84

Приблизительно такое же соотношение массопотоков подземных вод с величиной их водоотбора наблюдается и на других уровнях (табл. 12-2), хотя на территории России удельные водоотборы примерно в три раза ниже, чем в целом по континентам. Это в первую очередь связано с небольшим использованием подземных вод на обширных малонаселенных районах Сибири и Дальнего Востока. Большая часть этого водоотбора (65%) идет на хозяйственное питьевое водоснабжение, ~15% его представляет шахтный водоотбор, примерно столько же приходится на технологические нужды и остальное – на орошение.

В пределах густонаселенной и промышленно развитой территории Московского артезианского бассейна, относящегося к верхнему течению рек Волги, Оки, Дона, Днепра, Западной Двины и озера Ильмень, водозабор подземных вод немного превышает средне континентальное значение.

Наибольшим значением водоотбора подземных вод характеризуются участки действия водозаборов и сброса промстоков. Наиболее удачным примером подобного района является г. Дзержинск Нижегородской области и его окрестности, где сосредоточено несколько крупнейших химических комбинатов. Здесь в 1964–1965 гг. когда проблема охраны окружающей среды еще не стояла и происходило непосредственное техногенное воздействие на природу, автор провел детальные гидрогеохимические исследования особенностей и масштабов загрязнения подземных вод промстоками. Поэтому, приводимые ниже данные следует рассматривать как максимально возможные, имея в виду, что начиная с восьмидесятых годов, контроль за состоянием окружающей среды стал значительно строже и антропогенный пресс на природу несколько уменьшился.

Город Дзержинск расположен в пределах левобережных террас нижнего течения р. Оки, сложенных мощной (до 50 м) толщей аллювиальных отложений, залегающих на размытой и закарстованной поверхности пермских пород, представленных глинистыми татарскими и гипсово-ангидритовыми кунгурскими отложениями. К песчаным аллювиальным отложениям приурочен мощный грунтовый водоносный горизонт, получающий свое основное питание за счет инфильтрации атмосферных

Таблица 12-2

Дестабилизация массопотоков подземных вод на разных уровнях гидросферы

Уровень подземной гидросферы	Территория дренирования подземных вод	Площадь, км ²	Массопоток подземных вод		Интенсивность водоотбора подземных вод	
			Полный г/год	Удельный г/год·км ²	Полный г/год	Удельный г/год·км ²
Глобальный	Континенты	135·10 ⁶	10,5·10 ¹⁸	77,8·10 ⁹	0,43·10 ¹⁸	3,2·10 ⁹
Континентальный	Россия	17,1·10 ⁶	0,9·10 ¹⁸	52,6·10 ⁹	15,8·10 ¹⁵	0,92·10 ⁹
Региональный	Московский артезианский бассейн	370·10 ³	33,4·10 ¹⁵	90,3·10 ⁹	1,4·10 ¹⁵	3,8·10 ⁹
Локальный	Район г. Дзержинска	750	56,7·10 ¹²	75,9·10 ⁹	36,6·10 ¹²	48,7·10 ⁹

осадков и дренируемого р. Окой. Общий расход грунтового потока с площади 750 км² оценен в $56,7 \cdot 10^{12}$ г/год. Этот водоносный горизонт является основным источником водоснабжения города и его многочисленных предприятий, из грунтовых водозаборов, из которых отбиралось $36,6 \cdot 10^{12}$ г/год, что составляет ~65% от полного массопотока подземных вод и на порядок больше чем глобальные и региональные удельные значения интенсивности водозабора подземных вод.

Основные промстоки химических предприятий г. Дзержинска в 1964–1965 гг. сбрасывались в накопитель – естественное понижение в рельефе, так как «Щелоково озеро» и по двум открытым канавам, лишенным противofильтрационной защиты, в р. Оку. Суммарные фильтрации промстоков в водоносный горизонт, оценена в $1,42 \cdot 10^{12}$ г/год, что составляет примерно 2% от полного массопотока подземных вод.

Из приведенных данных видно, что если на глобальном и континентальных уровнях величины массоотбора достаточно малы, то на региональном и особенно на локальных они становятся равноценными естественным массопотокам подземных вод.

Антропогенная деятельность наиболее активно проявляется на земной поверхности и в самых верхних частях геологического разреза. Именно к этой поверхностной зоне, как было показано выше, и приурочены основные потоки природных вод. С глубиной антропогенное воздействие постепенно затухает, проявляясь на отдельных локальных участках, приуроченных, в основном, к местам добычи глубоко залегающих полезных ископаемых.

В результате техногенеза в окружающую среду поступают огромные количества различных газообразных, жидких и твердых, бытовых и промышленных отходов, нефтепродуктов, минеральных удобрений и т.п., содержащих практически все химические элементы, среди которых преобладает углерод, сера, водород, азот, фосфор, кальций, хлор, натрий, калий, железо, цинк, медь, свинец и многие другие.

Гидрогеохимические изменения

Гидрогеохимические изменения подземных вод обуславливаются загрязнением последних газовыми, жидкими и твердыми отходами транспорта, промышленности, объектами энергетики и жизнеобеспечения. Подобные изменения могут захватывать как значительные территории, так и носить локальный характер, будучи связанными с точечными источниками загрязнения.

В первую очередь следует остановиться на поступлении загрязняющих веществ с атмосферными осадками, которые при выпадении захватывают содержащиеся в атмосфере газовые выбросы и пыль. Среди первых наибольшее влияние на химизм атмосферных осадков, и как следствие на состав подземных вод, оказывает сернистый ангидрид, в результате взаимодействия которого с природными водами образуется ион SO_4^{2-} . В течение многолетней реализации подобного процесса концентрация SO_4^{2-} в грунтовых водах может увеличиваться в несколько раз.

Другой процесс, связанный с атмосферными осадками – выпадение «кислых» дождей. Этот феномен происходит при взаимодействии сернистого ангидрида газовых выбросов с атмосферной влагой, в результате чего pH атмосферных осадков

может быть сдвинут в кислую сторону и достигать 4–4,5. Подобные значения pH наблюдаются обычно только в достаточной близости от источников загрязнения и не постоянно, а в основном в зимние месяцы, когда запыленность атмосферы наиболее низкая и ее нейтрализующая способность значительно меньше (Зверев, Варванина, 2000). Обычно pH атмосферных осадков, выпадающих в частности на территории Москвы, колеблется в интервале 5,5–6,5. Как показало термодинамическое моделирование (Джамалов и другие, 1996), кислотность атмосферных осадков при их взаимодействии с минеральным веществом грунтов быстро нейтрализуется, и инфильтрующиеся кислые атмосферные осадки обычно не достигают грунтовых вод. Подобный процесс может способствовать перераспределению аккумулярованных в почвенных горизонтах тяжелых металлов из верхних в более глубокие слои зоны аэрации, т.е. более безопасному их депонированию (Зверев, Заволокина, 2005).

Достаточно распространенным, но не повсеместным является загрязнение подземных вод углеводородами. Обычно оно связано с нефтепромыслами, трубопроводами, нефтеперегонными заводами, нефтехранилищами и широкой сетью бензозаправочных станций. Поступление нефтепродуктов в грунтовые воды происходит как в результате довольно частых протечек из резервуаров и трубопроводов, так и с регулярно случающимися разливами при перекачке горючего из автоцистерн и заправке автомашин. В этих случаях осуществляется их инфильтрация и систематическое загрязнение грунтовых вод растворенными нефтепродуктами. Основным механизмом перераспределения нефти – гравитация, обеспечивающая ее просачивание в почвенные горизонты и рыхлые отложения. Наличие трещин в грунтах обеспечивает массовый перенос углеводородов в грунтовые воды. При существенных масштабах протечек и соответствующем составе нефтепродуктов на поверхности грунтовых вод могут образовываться плавающие линзы жидких нефтепродуктов, которые как и растворенные их формы, мигрируют вместе с грунтовыми водами, увеличивая площадь загрязнения.

Значительным источником химических соединений, поступающих в подземные воды за счет антропогенного влияния, являются потери из различных отстойников, шламонакопителей и инженерных коммуникаций.

Промышленные и бытовые отходы складываются на специальных площадях, находящихся как на территории предприятий так и за пределами городов. Содержащиеся в них токсичные вещества, в первую очередь тяжелые металлы и различные органические соединения частично аккумулируются в почвенных горизонтах, а какая-то их часть попадает в грунтовые воды, образуя в них многочисленные очаги загрязнения.

Наибольшую опасность для подземных вод представляют несанкционированные технические приемы захоронения: сброс в поглощающие колодцы и принудительная закачка жидких отходов в водоносные горизонты на территории промышленных предприятий. Как правило, они содержат неподдающиеся очистке высококонцентрированные токсичные компоненты органического и неорганического происхождения. В подобных случаях концентрация отдельных компонентов в грунтовых водах может увеличиваться на несколько порядков и распространяться вниз по потоку грунтовых вод.

В качестве основных факторов, влияющих на формирование химического состава подземных вод на глобальном уровне, рассматривается рост парциального давления CO_2 в атмосфере (Зверев, Путилина, 1999).

Содержание CO_2 в атмосфере никогда не было постоянным. Результаты моделирования показали (Будыко, Ронов, 1979; Berner, 1992), что современное содержание CO_2 в атмосфере минимально за последние 600 млн лет. Исследования глобального цикла круговорота CO_2 позволило установить (Siegenthalts, Sarmiento, 1993; Sundquist, 1993), что вынос CO_2 из глубоких горизонтов земной коры, конечно в более скромных масштабах, чем раньше, продолжается и сейчас. Без него атмосферные подвижные ресурсы CO_2 были бы израсходованы в течение 3300 лет, т.е. без постоянного поступления CO_2 из недр Земли круговорот углерода был бы разорван, что в конечном итоге привело бы к прекращению биологической деятельности.

Таким образом, в настоящее время существует два механизма поступления новых масс CO_2 в атмосферу, не связанных с постоянным биогенным круговоротом углерода: геохимический – обусловленный процессами преобразования и метаморфизма горных пород в зонах субдукции и ювенильными мантийными источниками, реализуемыми в зонах спрединга; антропогенный – заключающийся в основном в сжигании ископаемого органического углерода и его соединений, добываемых из осадочных формаций.

Сейчас парциальное давление CO_2 составляет 360–370 ppm. В отношении будущего роста концентрации CO_2 в атмосфере существует достаточно большая неопределенность, зависящая от темпов антропогенной эмиссии. Наиболее вероятно, что к концу XXI в. парциальное давление CO_2 может достигнуть 720 ppm., т.е. будет примерно в 2 раза выше, чем в настоящее время. Этот двукратный рост был принят за исходный при прогнозировании увеличения содержания CO_2 в поверхностных и грунтовых водах на конец XXI в.

Процесс взаимодействия воды и CO_2 хорошо известен и определяется уравнением диссоциации угольной кислоты, которая контролирует кислотно-щелочное состояние раствора и содержание в нем иона HCO_3^- , являющегося важнейшим продуктом взаимодействия CO_2 с минеральным веществом горных пород.

Важнейший процесс взаимодействия CO_2 с природными водами и минеральным веществом – растворение карбонатов и алюмосиликатов, двух наиболее распространенных групп минералов, для которых участие CO_2 – обязательное условие. В результате взаимодействия карбонатов и алюмосиликатов с водой и CO_2 образуется ион HCO_3^- . Причем в реакции с карбонатами при нейтрализации одной молекулы CO_2 в растворе образуются две молекулы HCO_3^- , одна из которых новообразована, а другая уже участвовала в минералообразовании и освобождается при растворении карбонатов. При взаимодействии с силикатами и алюмосиликатами из одной молекулы CO_2 , участвующей в реакции, образуется только одна молекула HCO_3^- .

Таким образом, возникающий при взаимодействии CO_2 , воды и горных пород ион HCO_3^- – важнейший индикатор процессов этого взаимодействия.

Концентрация CO_2 в грунтовых водах зависит в основном от процессов разложения органики в почвенных горизонтах. Рост парциального давления CO_2 в атмосфере должен способствовать пропорциональному увеличению продуктивности подземной растительности, и поэтому вполне корректно допустить соответствующий рост концентрации CO_2 в подземных водах. В связи с принятым двукратным увеличением парциального давления CO_2 к концу XXI в., было оценено максимальное ежегодное

увеличение массопотоков HCO_3^- в подземных водах, составляющее $2,1 \cdot 10^{12}$ г/год. А исходя из этого, и ежегодный глобальный рост концентрации иона HCO_3^- в грунтовых водах, равный 0,2 мг/л в год, что соответствует примерно 0,11% от современных значений средней концентрации HCO_3^- в подземных водах активного водообмена.

Влияние антропогенных факторов на изменение химического состава подземных вод на региональном уровне рассмотрено на примере территории Европейской России. Установлено, что наибольший вклад в этот процесс вносят атмосферные осадки. Причем не их кислотность, нейтрализация которой, за исключением промышленных зон, происходит еще в атмосфере (Василенко и другие, 1993; Зверев и другие, 1997; Зверев, Варванина, 2004; Назаров и Фридман, 1994), а макрокомпоненты, содержащиеся в выпадающих осадках. В первую очередь это ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и Ca^{2+} . Изучено изменение концентрации этих компонентов в атмосферных осадках за более чем тридцатилетний период (с 1958 по 1990 гг) в пределах природно-климатических зон избыточного, достаточного, недостаточного увлажнения и горной. Было установлено, что с конца 1950 г. и до начала 1990-х годов на территории Европейской России происходило закономерное увеличение средней концентрации названных компонентов. Для всех климатических зон самым характерным компонентом, определяющим техногенное загрязнение атмосферных осадков и наиболее значительно влияющим на изменение состава грунтовых вод, является ион SO_4^{2-} .

В период с 1958 г. по 1990 г. наибольший рост концентрации SO_4^{2-} отмечен в зонах избыточного и недостаточного увлажнения, а также в промышленных районах. В среднем содержание SO_4^{2-} в атмосферных осадках увеличилось здесь примерно в 2 раза от 5–10 мг/л до 15–20 мг/л. В тоже время в зонах достаточного увлажнения и горной, за исключением, конечно, промышленных районов, концентрации SO_4^{2-} остались примерно на том же уровне – 3–8 мг/л.

В качестве критерия, позволяющего установить количественные показатели влияния техногенного изменения химизма атмосферных осадков на состав грунтовых вод, рассмотрено изменение доли атмосферной составляющей в массопотоках макрокомпонентов в подземных водах. В среднем доля последних на территории Европейской России невелика и за указанный период увеличилась от 3,9 до 6,3%.

Максимальное влияние состав атмосферных осадков оказывает на маломинерализованные грунтовые воды зоны избыточного увлажнения, где их доля в массопотоке сульфатов может достигать 20–40%, и минимальное – в районе развития более минерализованных вод зоны недостаточного увлажнения (1–12% для SO_4^{2-}).

В итоге установлено, что средний ежегодный рост массопотока сульфат-иона в подземных водах на территории Европейской России равен $1,78 \cdot 10^{12}$ г/год, что составляет 0,13% от его естественного значения. Рассчитанный на основании этого средний ежегодный рост концентрации SO_4^{2-} в грунтовых водах за счет техногенной составляющей атмосферных осадков невелик и равен 0,09 мг/л·год.

Исследование антропогенного влияния на формирование химического состава подземных вод на локальных уровнях выполнено на примере двух регионов: территории г. Москвы в пределах кольцевой автодороги (МКАД) и крупного центра химической промышленности – г. Дзержинска Нижегородской области

Для территории Москвы на основании большого фактического материала были получены данные (Зверев и другие, 2001) о среднем макрокомпонентном составе грунтовых вод и их массопотоках на трех временных этапах: до промышленном, когда химический состав грунтовых вод более или менее соответствовал естественным условиям, на начало 1960 г., когда Москва стала бурно расширяться до границ МКАД, и конец 1980 г., когда резерв свободных площадей в пределах МКАД был исчерпан.

На основании этих данных выполнена оценка изменения концентрации и массопотоков отдельных макрокомпонентов и их суммы, по крайней мере, за последний полувековой период.

Установлено, что концентрации и массопотоки различных компонентов растут неодинаково. Так, суммарная величина массопотока макрокомпонентов и минерализация за рассмотренное время возрастают примерно в 3 раза, массопоток и концентрация сульфатов – в 2,5 раза, натрия – в 9 раз, а хлора – более чем на порядок – в 15 раз. Полученные цифры во многом объясняются особенностями антропогенного загрязнения окружающей среды соединениями, содержащими эти компоненты.

Основной источник увеличения концентрации сульфатов в грунтовых водах в пределах территории г. Москвы – атмосферные осадки, а также выбросы автомобильного транспорта и различных промышленных и бытовых объектов. Резкое увеличение содержания Cl и Na, особенно в последние два десятилетия, прямым образом связано со всевозрастающим использованием солей, содержащих эти элементы, как основного противогололедного средства на городских магистралях (Zverev et al, 1998).

На основании количественной оценки роста массопотоков названных компонентов в грунтовых водах были получены значения прироста их концентрации за период 1960–1990 гг., которые составили для SO_4^{2-} 6,7 мг/л·год, Na^+ – 9 мг/л·год, Cl^- – 15,3 мг/л·год и минерализации – 38,7 м/л·год.

Вторым изученным объектом был район города Дзержинска Нижегородской обл., характеризующийся интенсивным развитием химической промышленности, где ряд крупных заводов расположен на надпойменных террасах левобережья низовьев р. Оки. Здесь 50–60-метровая песчаная аллювиальная толща содержит мощный горизонт грунтовых вод, дренируемый р. Окой. В естественных условиях это маломинерализованные гидрокарбонатные кальциевые воды. Лишь в нижней части разреза, перекрывающей загипсованные породы артинского яруса, минерализация грунтовых вод увеличивается, и они приобретают сульфатный кальциевый состав.

Влияние техногенной нагрузки на химизм грунтовых вод района г. Дзержинска обусловлен двумя процессами: фильтрацией из каналов и отстойников, практически лишенных изоляции от грунтовых вод, и несанкционированным сбросом в поглощающие колодцы и скважины на территориях закрытых предприятий (Гаврюхина, Зверев, Огильви, Федорова, 1968).

Наибольшее влияние на грунтовые воды оказывает несанкционированная закачка сточных вод в водоносные горизонты. Так, на одном из участков на расстоянии 50 м от источника загрязнения концентрация SO_4^{2-} составила 8543 мг/л, NH_4^+ – 1172 мг/л, Na^+ – 2575 мг/л, а pH снизился от 6,6 до 4,4. В среднем сброс загрязненных промышленных вод в скважинах в отдельных участках исследованного района увеличивает содержание Cl в 20 раз, сульфатов – на 2 порядка, а аммония – на 3.

На основании этих данных и ориентировочном времени действия источника загрязнения в 10 лет оценены темпы роста минерализации и отдельных компонентов в районе г. Дзержинска, которые составляют для минерализации 1273,7 мг/л·год, Na^+ – 254,2 мг/л·год, SO_4^{2-} – 844,6 мг/л·год и NH_4^+ – 117,1 мг/л·год.

Таким образом, техногенная нагрузка в пределах городских агломераций и промышленных зон приводит к росту концентраций всех соединений, в том числе и макрокомпонентов в грунтовых водах, которые возрастают от нескольких раз в относительно благоприятных условиях до 2–3 порядков в непосредственной близости от очага загрязнения.

Рассмотренные выше результаты количественных оценок влияния антропогенной деятельности на формирование макрокомпонентов, химического состава подземных вод на глобальном, региональном и локальных уровнях сведены в табл. 12-3 и 12-4. Во всех случаях определение роста концентраций рассмотренных макрокомпонентов

Таблица 12-3

Массопотоки макрокомпонентов

Уровень подземной гидросферы		Площадь, км ²	Массопоток подземных вод, г/год	Массопоток, г/год			
				HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Суммарный массопоток
Глобальный (континенты)		135·10 ⁶	10,5·10 ¹⁸	* 18,28·10 ¹⁴	7,89·10 ¹⁴	4,94·10 ¹⁴	42,95·10 ¹⁴
				** 2,1·10 ¹²	–	–	–
				*** 0,11	–	–	–
Региональный (Европейская Россия)					14,06·10 ¹²	6,84·10 ¹²	76,49·10 ¹²
					1,78·10 ¹²		
					0,13		
Локальный	Территория г. Москвы в границах МКАД	879	5,54·10 ¹³	1,05·10 ¹⁰	1,75·10 ¹⁰	1,07·10 ¹⁰	5,65·10 ¹⁰
					3,71·10 ⁸	8,47·10 ⁸	21,4·10 ⁸
					2,1	7,9	3,8
	Промзона г. Дзержинска	89,6	2,02·10 ¹²	0,27·10 ⁹	0,19·10 ⁹	0,04·10 ⁹	0,69·10 ⁹
					17,07·10 ⁸	1,67·10 ⁸	25,7·10 ⁸
					898	417,5	372,5

Примечание. * Массопоток, г/год.

** Увеличение массопотока, г/год.

*** % ежегодного увеличения от суммарного.

Таблица 12-4

Изменение концентрации макрокомпонентов под влиянием антропогенной деятельности

Уровень подземной гидросферы		Концентрация, мг/л			
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Минерализация
Глобальный (континенты)		* 174,0	75,1	47,0	408,7
		** 0,2	–	–	–
Региональный (Европейская Россия)		177,9	71,1	34,6	386,7
			0,09		
Локальный	Территория Москвы в границах МКАД	142,1	73,0	21,9	322,9
			6,7	15,3	38,7
	Промзона Дзержинска	134,2	97,1	20,9	345,0
			884,6	83,0	1273,7

Примечание. * Средняя концентрация, мг/л.

** Годовой прирост концентрации, мг/л.

было выполнено на основании величины изменения их массопотоков в подземных водах рассмотренных природных моделей в течение года. Полученные результаты позволяют заключить следующее.

Глобальный процесс роста содержания CO_2 в атмосфере и взаимодействие его с подземными водами приводят к незначительному ежегодному росту концентрации иона HCO_3^- , что соответствует всего 0,11% от средней концентрации HCO_3^- в подземных водах зоны активного водообмена.

Важнейшим региональным антропогенным фактором, влияющим на формирование химического состава подземных вод, являются атмосферные осадки, в составе которых наиболее выраженное техногенное происхождение имеет сульфат-ион. Однако его влияние существенно сказывается только в пределах промышленных районов, а для Европейской России на региональном уровне невелико. Для этой территории среднее ежегодное увеличение концентрации SO_4^{2-} в подземных водах зоны активного водообмена составляет всего 0,09 мг/л в год, что соответствует 0,13% от его средней концентрации.

Более значительно влияние антропогенных факторов на химизм грунтовых вод на локальных уровнях. Для территории крупнейшего мегаполиса Москвы увеличение концентрации сульфатов составляет 6,7 мг/л и Cl – 15,3 мг/л в год, что соответствует 2 и 8% от концентрации этих компонентов в условиях, принятых за естественный фон.

В районе сосредоточения комплекса крупных химических предприятий г. Дзержинска ежегодный рост концентрации сульфатов и хлоридов в подземных водах в результате техногенного загрязнения значительно больше – соответственно 884,6 и 83,0 мг/л, что составляет 900 и 400% от содержания этих компонентов в естественных условиях.

Таким образом, подводя итог вышесказанному, можно заключить, что влияние антропогенных факторов на химизм подземных вод на различных гидросферных уровнях далеко неодинаково и изменяется от 0,1 до почти 1000%, т.е. в пределах четырех порядков.

Как уже сказано выше, изменение химизма подземных вод приводит к сдвигу равновесно-неравновесного состояния между водой и породой большей частью в правую сторону, так как бытовые и промышленные стоки содержат значительные количества агрессивных компонентов, что несомненно сказывается на активизации экзогенных процессов и прежде всего карста, который во многом зависит и от изменения гидродинамических условий.

Все это можно проследить на примере развития карста в пределах Московской городской агломерации.

О возможности развития карстовых процессов на территории г. Москвы

Многие крупные города, в том числе и Москва, расположены в районах распространения растворимых – карстующихся горных пород. Если возможность современной карстовой активности в гипсах и ангидритов сомнений не вызывает, то для карбонатных пород эта проблема решается неоднозначно. Некоторые специалисты полагают, что образование провалов в г. Москве контролируется механическим разрушением закарстованных в предыдущие эпохи карбонатных толщ, выносом движущимися с повышенными скоростями из-за изменения гидродинамических условий подземными водами заполнителей карстовых полостей, т.е. суффозией. В этом они исходят из низкой растворимости карбоната кальция, считая, что его растворение в современную эпоху не происходит. В то же время В.Л.Злобина (1986) высказывает мнение, что активное развитие карстовых процессов с растворением карбонатов может реализовываться и в настоящее время, объясняя его техногенным воздействием.

Действительно, карстовые процессы на территории г. Москвы обусловлены наличием мощной (до 200 м) толщи растворимых и водопроницаемых карбонатных пород карбона, залегающих на глубине нескольких десятков метров под терригенными мезозойско-кайнозойскими отложениями. (Москва. Город и геология ..., 1997). Развитие собственно карстовых процессов в этих породах было приурочено к временам континентальных перерывов, отмечавшихся в раннем и среднем карбоне, перми и на границе юры и мела. С конца позднего мела континентальный этап развития территории продолжается и до настоящего времени. Считается, что наиболее активно карст развивался вблизи крупных эрозионных врезов.

В естественных ненарушенных условиях к породам карбона был приурочен мощный напорный водоносный горизонт, разгрузка которого осуществлялась в основном в долинах р. Москвы и низовьев Яузы. В процессе фильтрации от областей питания, находящихся в основном южнее г. Москвы, вода каменноугольных отложений постепенно приходила в равновесие с карбонатными породами, что служило защитой от растворения известняков и образования современного карста на территории города.

Развитие г. Москвы, расширение границ города в XIX и XX веках, рост промышленности и населения требовали постоянного увеличения объемов водоснабжения. Широко использовались как подземные, так и поверхностные воды, в результате чего гидрогеологические условия территории Московской городской агломерации претерпели существенные изменения. В итоге интенсивной эксплуатации подземных вод каменноугольных отложений и, в первую очередь, мячковского-подольского горизонта, а также под влиянием откачек Метростроя в пределах в основном центральной части Москвы произошло значительное снижение пьезометрических уровней каменноугольных водоносных горизонтов, опустившихся ниже уровня грунтовых вод, что создало благоприятные условия для перетока в гидрогеологических окнах долин рек Москвы и Яузы в нижележащие горизонты карбонатных закарстованных пород и резкому увеличению интенсивности водообмена, возросшему по данным В.Л. Злобиной в 40 раз. В результате увеличился и приток из рек. Его доля в общем балансе подземных вод территории Москвы возросла практически от 0 до 45%. Все это привело и к существенному изменению гидрогеохимических условий. Если в естественных условиях высокие напоры подземных вод способствовали сохранению в каменноугольном водоносном горизонте более или менее закрытой системы с невысокими парциальными давлениями CO_2 , то развитие депрессионной воронки привело к созданию благоприятной обстановки для формирования открытости системы и увеличению парциального давления CO_2 до значений характерных для грунтовых вод – $10^{2,5}$ – $10^{3,2}$ Па. Одновременно с этим происходит увеличение концентрации водородных ионов и снижение величины рН вод каменноугольных отложений от 7,7–8,04 до 5,7–6,5.

Другим важным фактором, который должен влиять на развитие карстового процесса является наблюдаемое с начала шестидесятых годов прошлого века увеличение кислотности атмосферных осадков, периодически отмечаемое в гумидной зоне Европейской России, в том числе и в пределах Московской городской агломерации. Оно заключается в увеличении концентрации ионов SO_4^{2-} и H^+ , т.е. снижении величины рН, которое составляет в среднем 5,0–5,5, достигая в отдельных случаях 4,0–4,5. Все это естественно сказывается на изменении химического состава грунтовых вод, особенно во время активного снеготаяния, когда происходит интенсивная инфильтрация талых вод в водоносные горизонты, достигая, как показала В.Л. Злобина, и каменноугольные карбонатные отложения.

Наиболее подвижным параметром, определяющим растворимость карбоната кальция, является концентрация водородных ионов, выражаемая величиной рН. В результате изменения условий питания подземных вод, обусловленных интенсивным водоотбором, происходит снижение рН примерно на единицу. Последующая инфильтрация кислых атмосферных осадков также увеличивает концентрацию водородных ионов еще примерно на порядок, т.е. в итоге показатель неравновесности системы кальцит–вода из положительного станет отрицательным и подземные воды из равновесных с ним станут неравновесными.

Увеличение площади поверхности взаимодействия воды и породы связано прямой зависимостью со скоростью реакции растворения. Особенно велик этот эффект, когда происходит взаимодействие природных вод не с монолитной породой по трещинам, а с мелкими частицами породы, образующимися при ее физическом разрушении.

И, наконец, увеличение скорости движения подземных вод приводит к увеличению скорости растворения.

Таким образом, из рассмотрения теоретических зависимостей, контролирующих растворение карбоната кальция, можно сделать вывод, что увеличение скорости его растворения определяется одновременно несколькими параметрами и, что одновременное действие их может и должно соответственно ускорить этот процесс (Зверев, 2003).

Рассмотрим приложение настоящих теоретических зависимостей на примере конкретных природных условий Московской городской агломерации. Интенсивный водоотбор из каменноугольного водоносного горизонта привел как к увеличению интенсивности водообмена и скоростей движения подземных вод, так и поступлению в каменноугольные породы грунтовых вод, обогащенных CO_2 биогенного происхождения, образующейся при разложении органики в почвах. В результате были созданы благоприятные условия для растворения карбоната кальция. Причем наиболее интенсивно этот процесс развивался не в монолитных карбонатных породах, а в пределах участков древних карстовых нарушений и провалов, заполненных раздробленным до щебня, дресвы и муки карбонатом кальция, являвшимся и цементирующим веществом (Кутепов, Кожевникова, 1989). Именно здесь в силу весьма значительных поверхностей взаимодействия воды и породы и уже отмеченных выше гидродинамических и гидрогеохимических условий произошло растворение карбонатного цемента и наиболее мелких частиц разрушенных известняков, что в конечном итоге и привело к активизации суффозионных процессов и образованию хорошо известных провалов в районе Хорошевского шоссе.

В последующие годы в результате регулярного выпадения кислых атмосферных осадков и соответствующего закисления грунтовых вод степень неравновесности подземных вод с карбонатными породами возрастает, что провоцирует растворение известняков каменноугольного возраста и приводит к расширению трещин и возможно к росту карстовых полостей.

Попытаемся оценить интенсивность этого процесса на территории г. Москвы путем изучения изменения массопотока иона Ca^{2+} в подземных водах. Установлено, что за время интенсивного роста города с территории, ограниченной МКАД, за последние 60 лет вынос кальция подземными водами вырос с $0,3 \cdot 10^{10}$ г/год до $0,67 \cdot 10^{10}$ г/год. Считая, что увеличение выноса Ca подземными водами происходит за счет выщелачивания карбоната кальция (среди компонентов антропогенного загрязнения Ca практически отсутствовал), получим, что ежегодно в пределах МКАД происходит выщелачивание $0,93 \cdot 10^{10}$ г, т.е. ~9300 тонн CaCO_3 или, переходя на его объем, $0,36 \cdot 10^4$ м³/год, т.е. ~3600 м³/год. Много ли это или мало? В среднем не много, но если иметь в виду, что карстовый процесс развивается не повсеместно по площади, а приурочивается к ослабленным зонам, то этот объем карстовых пустот может быть сосредоточен на сравнительно небольших площадях, где в любое время возможно образование карстовых провалов. К сожалению каких-либо исследований, направленных на выявление подобных участков не ведется.

В заключении следует подчеркнуть, что единственным объективным методом прогноза развития карста является гидрогеохимический. Для его реализации в пределах карстоопасных участков необходим систематический контроль за химичес-

ким составом подземных вод, циркулирующих в карбонатных породах карбона с последующим термодинамическим моделированием равновесно-неравновесного состояния в системе вода–карбонат кальция. Стабильно высокие отрицательные значения индексов неравновесности, наряду с высокими скоростями движения подземных вод, будут наиболее объективными показателями карстовой опасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ поведения подземных вод, масса которых находится в пределах $0,68-0,78 \cdot 10^{24}$ г, в развитии основных геологических процессов, контролирующей эволюцию земной коры, показал, что все они без исключения, реализуются с их участием. Показано, что подземные воды находятся, в масштабе геологического времени, в постоянном круговороте, интенсивность которого меняется в пределах четырех порядков от $10,5 \cdot 10^{18}$ г/год для подземных вод гидрогеологического цикла в верхних частях земной коры, до $0,041 \cdot 10^{15}$ г/год для геологического цикла водообмена гранитно-метаморфической оболочки.

Необходимо подчеркнуть, что в ходе эволюции земной коры подземные воды осуществляют целый ряд разнообразных функций в том числе мобилизацию, перенос и осаждение химических элементов, включая выветривание и формирование месторождений полезных ископаемых, гидратацию и дегидратацию минерального вещества, во многом определяют плавление горных пород и образование магм, являются существенным механизмом перераспределения тепла земной коры и многое другое.

Хочется надеяться, что исследования участия подземных вод в геологических процессах найдут свое дальнейшее развитие как одна из важнейших проблем фундаментальных наук о Земле, а также будут использованы и при изучении эволюции планет Солнечной системы, прежде всего Марса, Луны и спутников Сатурна и Юпитера.

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В.В.* О соотношении между гидротермальной и магматической деятельностью // Материалы ко II Всесоюзному вулканологическому совещанию. Петропавловск-Камчатский.: ДВ изд.-во., 1964. С. 251-253.
- Аверьев В.В., Богоявленская Г.Е., Брайцева О.А. и др.* Вулканизм и гидротермы Узон-Семячинского геотермального района на Камчатке. // Вулканизм и глубины Земли. М., 1971. С. 207-211.
- Алекин О.А., Бражникова Л.В.* Сток растворенных веществ с территории СССР. М.: Наука, 1964. 144 с.
- Аллисон А. Палмер Д.* Геология. М.: Мир, 1984. 568 с.
- Алиханов Э.Н.* Геология Каспийского моря. Баку: «ЭЛМ», 1978. 189 с.
- Баас-Бекинз Л.Г.М., Каплан А.Р. Мур Д.* Пределы колебания рН и окислительно-восстановительного потенциала 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. 120с.
- Барсуков В.Л.* Сравнительная планетология и ранняя история Земли // Геохимия., 1985. №1. С.3-19.
- Барсуков В.Л., Рябчиков И.Д.* Об источнике рудного вещества. // Геохимия, 1980. № 10. С. 1439-1449.
- Басков Е.А.* Минеральные воды и палеогидрогеология Сибирской платформы.. М.: Недра, 1976. 148 с.
- Басков Е.А., Суриков С.Н.* Гидротермы Земли. Л.: Недра, 1989. 243 с.
- Бейли Б.* Введение в петрологию. М.: Мир, 1972 280 с.
- Блох А.М.* Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
- Богатииков О.А., Косырева Л.В, Шарков Е.В.* Средние химические составы магматических горных пород. М.: Недра, 1987. 152 с.
- Богданова Н.Н., Зверев В.П., Костикова И.А.* Массопотоки стронция и бария в подземных водах центральной части Русской плиты.// Доклады РАН, 2004. Т.394, №3. С 372-376.
- Богданова Н.Н., Зверев В.П., Костикова И.А. Смирнова Н.И.* Геохимия и массопотоки стронция и бария в подземных водах центральной части Русской плиты // Геоэкология, 2005 № 1. С.11-17.

- Бондарик Г.К., Зверев В.П., Пашкин Е.М. и др.* Вклад академика Ф.П. Саваренского в становление и развитие отечественной гидрогеологии и инженерной геологии. М.: Наука, 2002. 120 с.
- Бочеввер 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. 57с.
- Будыко М.И., Ронов А.Б.* Эволюция химического состава атмосферы в фанерозое // Геохимия, 1979. № 5. С. 643-653.
- Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П.* Термальные поля горячие источники Мутновского вулканического района // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 1976. С. 65-114.
- Василенко В.Н., Дликман И.Ф., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.* Нейтрализация кислотных осадков в Северном полушарии // Метеорология и гидрология. 1993, № 8. С. 8-14.
- Вассоевич Р.Б.* О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза // Геология и геохимия. Л.: Гостоптехиздат, 1957. С. 156-176.
- Вассоевич Н.Б.* Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков // Новости нефт. техники. Геология. 1960. №4. С.11-15.
- Вернадский В.И.* О классификации и химическом составе природных вод // Природа. 1929а. №9. С. 735-758.
- Вернадский В.И.* О капиллярной воде горных пород и минералов // Докл. АН СССР. 1929б. № 5. С. 369-373.
- Вернадский В.И.* Водное равновесие земной коры и химические элементы // Природа. 1933. № 8-9. С. 22-27.
- Вернадский В.И.* История минералов земной коры. Т.2. История природных вод // Избранные сочинения. Т.4. Кн.2. М.; Изд-во АН СССР, 1960. С. 5-536.
- 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. 247с.
- Виноградов В.И.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 242с.
- Воробьев С.А., Зверев В.П., Кононов В.И. и др.* Признаки гидротермальной активности впадины Пескадеро в Калифорнийском заливе.// Доклады АН СССР, 1990. Т. 315, № 2. С. 470-474.
- Всеволожский В.А.* Основы гидрогеологии. М.: МГУ, 1991. 351 с.
- Гавриленко Е.С., Дерпгольц В.Д.* Глубинная гидросфера Земли. Киев: Наук.думка, 1971. 272с.
- Гаврюхина А.А., Зверев В.П., Огильви А.Н., Федорова Т.К.* К вопросу о самоочищении подземных вод, загрязненных промышленными стоками // Гидрохимические материалы.: 1968. Т.47, С. 246-253..
- Гаранин В.К.* Введение в минералогию алмазных месторождений М.: Изд-во МГУ, 1989. 208 с.
- Гаррелс Р.М.* Минеральные равновесия при низких температурах и давлении. М.: Изд-во иностр. лит.. 1962. 306.
- Гаррелс Р.М. Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

- Гаррелс Р.М., Маккензи Ф.Т.* Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1971. 272с.
- Геотермальная активность и осадочный процесс в Карибско-Мексиканском регионе (В.И.Кононов, В.П.Зверев, М.Д.Хуторской и др.). М.: Наука, 1990. 192с. (Труды ГИН АН СССР, вып. 448).
- 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.* 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 научн. сотр. и аспирантов. М.: Издание ЛГГП АН СССР, 1960. С. 5-8.
- Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
- Гулиев И.С., Павленкова Н.И., Раджапов М.М.* Зона регионального разуплотнения в осадочном чехле Южно-Каспийской впадины // Литология и полезн. ископаемые. 1988, № 5. С. 130-136.
- Гуревич А.Е.* Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. Л.: Недра, 1969. 111 с.
- Дегенс Э.Т.* Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 299 с.
- Джамалов Р.Г.* Подземный сток Терско-Кумского артезианского бассейна. М.: Наука, 1973. 95 с.
- Джамалов. Р.Г., Злобина В.Л., Мироненко М.В., Рыженко Б.Н.* Влияние закисления атмосферных осадков на химическое равновесие. Термодинамическое моделирование. // Водные ресурсы, 1996. № 5. С. 556-564.
- Драйвер Дж.* Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
- Дриц В.А., Слонимская 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.
- Дрознин В.А., Разина А.А.* О природе гейзерного режима // Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977. С. 96-103.
- Дюнин В.И.* Гидрогеодинамика глубоких горизонте нефтегазоносных бассейнов. М.: Научный мир, 2000. 472 с.
- Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1976. 420 с.
- Зайцев И.К.* Гидрогеохимия СССР. Л.: Недра, 1986. 239 с.
- Зверев В.П.* Гидрогеохимические исследования системы гипсы-подземные воды. М.: Наука, 1967. 99с.
- Зверев В.П.* Об энергетическом эффекте геохимических процессов// Труды МОИП, 1972. Т.46. С.144-154.
- Зверев В.П.* О механизме массопереноса растворенного вещества в верхних частях земной коры.// Доклады АН СССР, 1972. Т.206, № 6. С. 1449-1452.
- Зверев В.П.* Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Недра, 1982.182с.

- Зверев В.П.* Энергетика гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза. М.: Наука, 1983. 135с. (Труды ГИН АН СССР, вып. 362).
- Зверев В.П.* Гидрогеохимия осадочного процесса. М.:Наука, 1993а. 176с. (Труды ГИН РАН, вып. 477).
- Зверев В.П.* Количественная структура глобальных массопотоков подземных вод // Докл. РАН, 1993б. Т. 330. №4. С. 480-483.
- Зверев В.П.* Глобальная количественная модель интенсивности химического выветривания. // Докл. РАН., 1994. Т. 335. № 2. С. 192-195.
- Зверев В.П.* Взаимодействие природных вод с горными породами и химическое выветривание // Геозкология, 1997. №1. С. 70-77.
- Зверев В.П.* Массопотоки подземной гидросферы. М.: Наука, 1999. 97с.
- Зверев В.П.* Кружовороты подземных вод в земной коре.// Природа,2001, №5. С.3-10.
- Зверев В.П.* Фундаментальные проблемы гидрогеологии.// Вестник РАН, 2001.Т.71, №7., С. 620-635.
- Зверев В.П.* Исследования по гидрогеологии, выполненные по грантам РФФИ в 1993-2001 гг.// Геозкология . 2003, №4;. С 371-378.
- Зверев В.П.* Особенности развития и опасность карстовых процессов на территории г. Москвы // Оценка и управление природными рисками. М.: Изд-во РУДН, 2003. С. 22-26.
- Зверев В.П.* Новые данные о массе и массопотоках подземных вод в земной коре.// Доклады АН. 2004 .Т.397, №5. С. 660-663.
- Зверев В.П.* Подземные воды и эволюция земной коры // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии. Томск: Изд-во науч.-техн. лит., 2004. С 76-81.
- Зверев В.П.* Тридцать лет Рабочей группе « Взаимодействие вода порода» и Одиннадцатый Международный симпозиум WRI-11 (г. Саратога Спрингс, Нью-Йорк, США) // Геохимия, 2005. № 11. С 1246-1248
- Зверев В.П., Варванина О.Ю., Путилина В.С.* Массопотоки нефтепродуктов в природных водах России // Геозкология, 1996. № 2. С. 3-11.
- Зверев В.П., Варванина О.Ю.* Антропогенные изменения химического состава атмосферных осадков Европейской России и их влияние на подземные воды // Геозкология, 2000. № 3. С. 216-223.
- Зверев В.П., Варванина О.Ю., Костикова И.А.* О количественной оценке содержания подземных вод в породах осадочного чехла Каспийской впадины. // Доклады АН, 1999.,Т.368,№ 4. С.511-514
- Зверев В.П., Варванина О.Ю., Костикова И.А.* Влияние техногенного загрязнения на формирование химического состава грунтовых вод территории Москвы // Геозкология, 2001. № 5. С. 431-436.
- Зверев В.П., Дольникова В.А., Хуторской М.Д. и др.* О кинетике и тепловом эффекте окисления сульфидов // Геохимия, 1983. № 11. С. 1067-1616.
- Зверев В.П., Заволокина С.В.* О масштабах загрязнения четвертичных отложений г. Москва тяжелыми металлами // Сергеевские чтения, вып. 7. М.: ГЕОС, 2005, С. 111-115
- Зверев В.П., Золотых Е.О., Киселева Н.В.* Подземный химический сток и вынос химических элементов в бассейне р. Волги // Геозкология. 1994.№3. С.42-51.

- Зверев В.П., Казеннов С.М.* Влияние урбанизации на гидрогеологические условия территорий. // *Геозкология*, 2001, № 2. С. 130-138.
- Зверев В.П., Кононов В.И., Воробьев С.А. и др.* Гидрогеохимическая среда современной седиментации и начального диагенеза в районе Центральноамериканского желоба и впадине Пескадеро // *Литология и полезные ископаемые*, 1992. № 3. С. 21-40.
- Зверев В.П., Костилова И.А.* Возможно ли влияние подземных вод на изменение уровня Каспия. // *Вестник РАН*, 1999а. Т.69, № 3. С. 209-215.
- Зверев В.П., Костилова И.А.* Гидрогеологические особенности осадочного чехла Южной мегавпадины Каспийского бассейна. // *Геозкология*, 1999б. № 3 С. 260-267.
- Зверев В.П., Костилова И.А.* Баланс подземных вод осадочного чехла Каспийской впадины. // *Геозкология*, 2001, № 3. С.204-208.
- Зверев В.П., Костилова И.А.* Гидрогеохимические закономерности развития экзогенных геологических процессов Европейской части России // *Геозкология*, 2006.
- Зверев В.П., Малов А.И., Костилова И.А.* Геохимическое состояние подземных вод зоны активного водообмена в районе месторождения алмазов им. М.В.Ломоносова. // *Геозкология*, 2005, № 4. С. 298-303.
- Зверев В.П., Путилина И.С.* Массопотоки диоксида углерода и интенсивность его взаимодействия с горными породами. // *Геозкология*, 1999. №6. С. 518-525.
- Зверев В.П., Путилина В.С., Киселева Н.В.* Количественная оценка локальных массопотоков гидросферы на примере бассейна р.Москвы // *Геозкология*. 1995. № 5. С. 46-54
- Здановский А.Б.* Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции // *Тр. ВНИИГ*. 1956. Вып. 33. 219 с.
- Зекцер И.С., Джамалов Р.Г., Месхетели А.В.* Подземный водообмен суши и моря. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 207 с.
- Зекцер И.С.* Закономерности формирования подземного стока и научно-методические основы его изучения. М.: Недра, 1977. 173 с.
- Зекцер И.С.* Подземные воды как компонент окружающей среды. М.; Научный мир, 2001. 328 с.
- Злобина В.Л.* Влияние эксплуатации подземных вод на развитие карстово-суффозионных процессов. М.: Наука, 1986. 133 с.
- Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Сергеев Е.М.* О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающихся температур и давлений // *Вестник 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.
- Игнатович Н.К.* Зональность формирования и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктуры // *Вопр. гидрогеол. и инж. геол.* 1950. Сб.13. С. 6-22.
- Измайлов Р.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
- Ильин А.Н., Капустин А.П., Коган И.А. и др.* Карстовые явления в районе города Дзержинска Горьковской области. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Ильин В.А.* Энергетика современных гидротермальных систем. М.: Наука, 1983. 136 с.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических породах. М.: Наука, 1971.267 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. 248 с.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Памтура 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.
- Кирюхин В.А., Толстихин Н.И.* Региональная гидрогеология. М.: Недра, 1987. 383 с.
- Киссин И.Г.* Вода под землей. М.: Наука, 1976. 224 с.
- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Ярмолюк В.В. и др.* Роль магматизма в концентрации воды во внешних оболочках Земли. // Глобальные изменения среды. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. С. 117-126.
- Коллинз Р.* Течения жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964. 350с.
- Кольская сверхглубокая.* М.: Недра, 1984. 490с.
- 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. 215с.
- Коновалов Г.С., Коренева В.И.* Изменение стока растворенных веществ с речных водосборов в море в условиях антропогенного воздействия // Геохимия природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С.46-55.
- Копелиович А.В.* Эпигенез древних толщ Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с.
- Копорулин 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. 24с.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 108 с.
- Коротков А.И.* Гидрогеохимический анализ при региональных геологических и гидрогеологических исследованиях. Л.: Недра., 1983. 321 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 Вилуйской впадины и Западного Верхоянья. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 206 с.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д.* Фации регионального эпигенеза и метагенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968. №7. С.3-18.
- Костикова И.А.* Седиментационные воды Каспийского осадочного бассейна как один из источников формирования химического состава морской воды // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии. Томск: Изд-во научн.-техн. лит. 2004. С 95-99.
- 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. 264 с.
- Крайнов С.Р., Швец В.М.* Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 286с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004. 677 с.
- Кривцов А.И.* Количественные аспекты проблемы источников вещества рудных месторождений // Геология рудных месторождений, 1981. № 5. С. 3-18.
- Кривцов А.И.* Обстановки и условия древнего и современного колчеданообразования // Геология рудных месторождений, 1987. № 3. С. 3-17.
- Круговорот вещества в природе и его изменение хозяйственной деятельностью человека. М.: Изд. МГУ, 1980. 272с..
- Курносое В.Б.* Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. М.: Наука, 1986. 252с.
- Кутепов В.М., Кожеевникова В.Н.* Устойчивость закарстованных территорий. М.: Наука, 1989. 151 с.
- Ларин В.Н.* Гипотеза изначально гидридной Земли. М.: Недра, 1980. 215с.
- Лебедев Л.И., Алексина И.А., Кулакова Л.С. и др.* Каспийское море Геология и нефтегазоносность. М.: Наука, 1987. 296 с.
- Лебедев Л.М.* Современные рудообразующие гидротермы. М.: Наука, 1975. 261 с.
- Лебедева Н.А.* Естественные ресурсы подземных вод Московского артезианского бассейна. М.: Наука, 1972. 148с
- Леонов Ю.Г., Антипов В.С., Волож Ю.А. и др.* Геологические аспекты проблемы колебаний уровня Каспийского моря.// Глобальные изменения природной среды. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. С.30-57.
- Летников Ф.А.* Изобарные потенциалы образования минералов 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.* Флюидный режим эндогенных процессов в континентальной литосфере и проблемы металлогении.// Проблемы глобальной геодинамики. М., 2000. 246 с.
- Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрий Б.О.* Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 216с.
- Лисицын А.К.* Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 247 с.
- Лисицын А.П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 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. 92с.
- Ломтадзе В.Д.* Инженерная геология. Инженерная геодинамика. Л.: Недра. 1977. 479 с.
- Лялько В.И.* Методы расчета тепла и массопереноса в земной коре. Киев.: Наукова думка, 1974. 131 с.
- Макаренко Ф.А.* Некоторые результаты изучения подземного стока // Тр. Лаборатории гидрогеол. проблем АН СССР. 1948. Т.1. С. 51-56.
- Макаренко Ф.А.* Характеристика грунтового стока бассейна Дона (режим, баланс, гидрохимия и гидрогеологическая деятельность). М.: Изд-во АН СССР, 1961. 74 с.

- Макаренко Ф.А. Вода под Землей // Круговорот воды. М.: Знание, 1966. С. 86-105.
- Макаренко Ф.А., Зверев В.П. Подземный химический сток на территории СССР // Литология и полезные ископаемые, 1970. № 6. с.30-37.
- Малов А.И. Подземные воды Юго-Восточного Беломорья. Формирование, роль в геологических процессах. Екатеринбург. УрО РАН, 2003. 234 с.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315с.
- 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.
- Маринов Н.А., Толстихин Н.И. ред. Гидрогеология Европы, в двух томах М.: Недра, 1989.
- Мархинин Е.К. Роль вулканизма в формировании земной коры М.: Наука, 1967. 255 с.
- Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
- Миграция химических элементов в подземных водах СССР. (Зверев В.П., Кононов В.И., Ильин В.А. и др.) М.: Наука. 1974. 239 с. (Тр. ГИН АН СССР вып. 261).
- Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1974. 638с.
- Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидрогеоэкологии, в трех томах М.: Изд-во МГГУ, 1998-1999.
- Мицюк Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев: Наук. думка, 1974. 87 с.
- Монин А.С., Сорохтин О.Г. Эволюция океанов и геохимия континентов // Палеовулканология. М.: Наука, 1984. Т.3. С.22-35.
- Москва: город и геология (ред. В.И.Осипов, О.П. Медведев). М.: Моск. Уч. и Картолит. 1997. 400 с.
- Муравьев В.Н. Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых образований. М.: Наука, 1983. 207 с.
- Мухин Ю.В. Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1965. 200с.
- Мюллер Г. Диагенез (и катагенез) глинистых осадков // Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. С. 122-164.
- Мюллер Р., Саксен С. Химическая петрология . М.: Мир, 1980.517 с.
- Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Нейтрализация кислотных дождей // Метеорология и гидрология, 1994. № 4 С. 46-57.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин: (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Никольский Н.С. Принципы моделирования равновесных составов поликомпонентных флюидных фаз (на примере систем Н-О-С) 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.
- Обвинников А.М. Общая гидрогеология. М.: Госгеолиздат, 1955. 383 с.
- Обвинников А.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
- Орленок В.В. Физические основы эволюции перисферы Земли. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 247с.

- Осинов В.И., Кутепов В.М., Зверев В.П. и др.* Опасные экзогенные процессы. М.: ГЕОС, 1999. 290 с.
- Павлов А.Н.* Геологический круговорот воды на Земле. Л.: Недра, 1977. 143с.
- Пачес Т.* Вынос из дренажных бассейнов как функция кинетики растворения // Геохимия природных вод. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С. 36-45.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 423 с.
- Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318с
- Пиннекер Е.В.* Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966. 332с.
- Пиннекер Е.В., ред.* Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология. Новосибирск: Наука, 1980. 231 с.
- Пиннекер Е.В., ред.* Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земной коре. Новосибирск: Наука, 1982. 239 с.
- Пиннекер Е.В.* Ведущие факторы, процессы и обстановка формирования состава подземных вод // Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. Новосибирск.: Наука, 1982. С.53-91.
- Питьева К.Е.* Гидрогеохимия. М.: Изд-во МГУ, 1978. 325с
- Поляк Б.Г.* Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры. М.: Наука, 1988. 192 с.
- Поляк Б.Г., Смирнов Я.Б.* Связь глубинного теплового потока с тектоническим строением континента // Геотектоника, 1968. № 4. С 13-19.
- Посохов Е.В.* Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 334с.
- Прошляков Б.К.* Зависимость коллекторских свойств от глубины залегания и литологического состава пород // Геология нефти и газа, 1960. №12. С.24-29.
- Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
- Ронов А.Б.* Осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1960. 78 с.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры // Геохимия, 1976. №12. С. 1763-1795.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182с.
- Рыженко Б.Н.* Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. Мю.: Наука, 1981. 191 с.
- 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.
- Саваренский Ф.П.* Некоторые данные по химической денудации в верховьях рек Волги, Москвы и Оки // Тр.Лаборатор. гидрогеол. проблем АН СССР. М.: Наука, 1948. №1. С.19-24.
- Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182с.
- Скворцов Г.Г.* О скорости развития карста в гипсах // Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов. М.: ВСЕГИНГЕО, 1956. С.173-176.
- Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1982. 670 с.

- Смирнов С.И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974. 263с.
- Смирнов С.И.* Региональная динамика подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1979. 103с.
- Соколов Д.С.* Основные условия развития карста. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 322 с.
- Сорохтин О.Г.* Глобальная эволюция Земли. М.: Наука, 1974. 182с.
- 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.: Госгеолиздат, 1963. 535 с.
- Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
- 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.
- Тепловой режим недр СССР. М.: Наука, 1970. 224с. (Труды ГИН АН СССР, вып. 218).
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н., Зверев В.П.* Баланс вод современного осадочного процесса // Подземные воды и эволюция литосферы. М.: Наука, 1985. Т.1. С.206-226.
- Тимофеев П.П., Холодов В.И., 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.
- Толстихин И.Н., Азбель И.Л., Шарков И.В.* Изотопы ^3He и ^{129}Xe в мантии Земли и проблема ранней дегазации // Геохимия, 1985. №11. С.1465-1469.
- Тютюнова Ф.И.* Физико-химические процессы в подземных водах. Взаимосвязь с антропогенными факторами. М.: Наука, 1976. 127с.
- Тютюнова Ф.И.* Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335с.
- Файф У., Тернер Р., Ферхуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 415с.
- Файф У., Прайс Н., Томпсон А.* Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981. 436с.
- Фебридж Р.У.* Фазы диагенеза (диагенез в узком смысле, катагенез и гипергенез) и аутигенное минералообразование // Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. С. 27-91.
- Ферронский А.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983. 227с.
- Фролов Н.М.* Температурный режим гелиотермозоны. М.: Недра, 1966. 156 с.
- Хадаканэ Н.Э., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* Фильтрация воды через тонкопористые стеклянные мембраны// Коллоид. журн. 1980. Т.42, № 5. С 911-915.
- Хаин В.Е.* Общая геотектоника. М.: Недра, 1973. 511с.
- Хитаров Н.И.* О соотношениях между водой и магматическим расплавом // Геохимия, 1960, № 6
- Ходаковский И.Л.* Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлении: Автореф. дис. д-ра хим. наук. М., 1975. 53 с.
- Ходьков А.Е., Валуконис Г.Ю.* Формирование и геологическая роль подземных вод. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 216с.

- Холодов В.Н.* Новое в познании катагенеза // Литология и полезные ископаемые, 1982. № 3. С.3-22, № 5. С.15-32.
- Холодов В.Н.* Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 151с.
- Хорн Г.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 339с.
- Чилингар Дж. В.* Диагенез (и катагенез) карбонатных пород.// Диагенез и катагенез осадочных образований М.: Мир, 1971. С. 165-290.
- Челищев Н.Ф.* Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 203 с.
- Чепмен Р.Е.* Геология и вода. Л.: Недра, 1983. 159 с.
- Чудаев О.В.* Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 297с.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза М.: Недра, 1998. 366с.
- Швец В.М.* Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 192 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. 120с.
- Шопф Т.* Палеоокеанология. М.: Мир, 1982. 311с.
- Шутов И.Д.* Минеральные парагенезы граувакковых комплексов. М.: Наука, 1975. 110с.
- Щербаков А.В.* Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
- Эмери К, Хант Дж., Хейс Э.* Общий обзор проблемы термальных рассолов и рудных осадков Красного моря. // Современное гидротермальное рудоотложение. М.: Мир, 1974. С. 7-26.
- Энгельгард В.* Поровое пространство осадочных пород. М.: Недра, 1964. 230с.
- Юдахин Ф.И., Щужин Ю.К., Макаров В.И.* Глубинное строение и современные геодинамические процессы в литосфере Восточно-Европейской платформы. Екатеринбург : УРО РАН, 2003. 299 с.
- Яковлев Л.Е.* Инфильтрация воды в базальтовый слой земной коры М.: Наука, 1999. 300с.
- Aagaard., 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 R.A., Bethke P., Toulmin P.* Equilibrium in ore deposition // Miner. Soc. Amer. Spec. Pap. 1963. № 1. P. 171-185.
- Berner R.A.* Rate control of mineral dissolution under Earth areface conditions // Fver.J' Sci. 1978. Vol. 278, №9. P. 1235-1252.
- Berner R.A.* Atmospheric CO₂ over Phanerozoic time // Water-Rock Interaction/ Rotterdam: Balkema, 1992. P 35-37
- Berner R.A., Sjeberg E.L., Schott J.* Mechanisms pyroxene and amphibole weathering. 1. Experivntal studies// Third Intern. Symp. On water-rock interaction: Proceedings. Edmonton: Alberta Res. Council. 1980. P.44-45.
- Butterfield D.A., Massoth G.J., VcDuff R.E.* et al. Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount Hydrothermal Emission Stady vent field. Juan de Fuca Ridge: Subseafloor boiling and subsequent fluid-rock interaction // J. Geophys. Res., 1990 Vol. 95. № B5. P 12895-12921.

- Edmond J.M., Campbell A.C., Palmer M.R.* et al. Time-series studies of vent fluids from TAG and MARK sites (1986, 1990). Mid-Atlantic ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies // Hydrothermal vents and processes. Geol. Soc. Spec. Publ. London.: 1995 № 87. P. 77-86.
- Frederickson A.F.* Mechanism of weathering // Bull. Geol. Soc. Am. 1951/ Vol. 62. P. 221-232.
- Fouquet Y., von Stackelberg U., Charlou J. L.* et al. Metallogenesis in back-arc environments: the Lau basin example // Econ. Geol., 1993. Vol. 88. № 8. P 2154-2181.
- 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. 853-677.
- Helgeson H.C.* Geologic and thermodynamic characteristics of the Salton Sea geothermal system // Amer. J. Sci., 1968. Vol. 266, № 3. P 129-166.
- Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal system at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1969, Vol. 267, № 7. 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 solution. // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. N.Y.: Wiley, 1979. P. 568-610.
- Hellmann R., Egglostone C.H., Kachella H.F., Jr. Crerar D.A.* Altered legers on dissolving albite // Proc. WRI-6. Balcema. Rotterdam. 1989. P. 293-296.
- Hess H.H.* History of ocean basins // Petrol. Stud. 1962. Volume to 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.
- Jenkins W.J. Edmond J.M. Cjrliss J.B.* Excess ³He and ⁴He in Galapagos submarine hydrothermal waters // Nature, 1978; Vol. 272, № 5649. P. 156-158.
- 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. 1-71.
- Lasaga A.C.* Kinetics of chemical dissolution // Extended abstr. of Fourth Intern. Symp. on water-rock interaction. Misasa, 1983. P. 271-274
- Lasaga A.C.* Chemical kinetics on water-rock interaction. // J. Geophys Res. 1984. Vol. 89? № 86. P. 4009-4025.
- Liou I. G.* Experimental studies of the phase relation between greenschist and amphibolite in basaltic system // Amer. J. Sci., 1974. Vol. 274. P. 613-632.
- Livingstone D.A.*, Chemical composition of rivers and lakes. Data of geochemistry // Bull. US Geol. Surv. 1963. № 440-G. P. 1-64.
- Lorenz V.* Explosive volcanism of West Sifel volcanic field, Gemany // Proceeding 3 th Intern. Kimberl. Conf.. Elvisier. 1984. P 299-307.
- Meybek M.* Total mineral dissolved transport by world major rivers // Bull. Sci. Hydrol., 1976. Vol. 21. № 2. P. 265-284.
- Muffler L.J.P., White D.E.* Active Vtnfvjrphism of Upper Cenozoic sediment in the Salton Sea geothermal field and the Salton Trough? Southeastern California. // Bull. Geol. Soc. Amer., 1961/ Vol. 12, № 7. P. 19.

- Nesbitt N.W., Muir T.J.*, SIMS depth profiles of weathered plagioclase, and processes affecting dissolved Al and Si in some acidic soil solution // *Nature*. 1988. V. 334. №1. P.336-338.
- Paces T.* Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock // *Geochim. et cosmochim. Acta*. 1973. Vol. 37. P. 2641-2663.
- Paces T.* Kinetics of natural Water systems // *Interaction of environmental isotope and hydrochemical data in ground water hydrology*. Viena: Intern. Atom. Energy Agency, 1976. P.85-108.
- Perkins E.H., Kharaka Y.K., Gunter W.D. and Debrael J.D.* Geochemical evolution of water-rock interaction using SOLMIEQ 88 // *ACS Symposium series*. 1990/ № 416. P. 117-127.
- 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.
- Pettijohn F.J.* Sedimentary rocks. N.Y., 1949, 526 p.
- Petrovich R., Berner R.A., Goldhaber H.B.*, Rate control in dissolution of alkali feldspar. 1. Study of residual feldspar grains by X-ray photoluminescence spectroscopy // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1976. Vol. 40. P. 437-548.
- 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. № 13 P. 1111-1148.
- Rubey W.W.*, Geologic history of sea water: an attempt to state the problem // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1951. Vol. 62. №9. P.11365-11377.
- Schott Y., Berner R.A., Sjöberg E.L.* Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1981. Vol. 45. P. 2123-2135.
- Siegenthaler U., Sarmiento J.I.* Atmospheric carbon dioxide and the ocean // *Nature*. 1993. Vol. 1. № 9. P. 48-54.
- Singer P.C., Stumm W.* Acid 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.
- Sundquist E.T.* The global carbon dioxide budget // *Science*. 1993. Vol. 259. P. 934-941.
- Tardy Y.* Le Cycle de l'Eau. Climats, Paleoclimats of *Geochimie*. Paris.: Masson. 1986. 338p.
- Von Damm K.L.* Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys // *Ann. Rev. Earth. Planet Sci.*, 1990. Vol. 18. P. 173-204.
- Waldrop M.* Ocean's hot springs stir scientific excitement // *Chem. And Eng. News*, 1980. Vol. 58. P. 30-33.
- 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.T.* Changes produced by microorganism in sediments after deposition // *J. sediment. Petrol.*. 1942. Vol. 1. P 165-173.

Научное издание

Зверев В.П.

Подземные воды земной коры
и геологические процессы

«Научный мир»

Тел./факс (007) (495) 291-2847

E-mail: naumir@benran.ru. Internet: <http://bookish.iring.ru>

Лицензия ИД № 03221 от 10.11.2000

Подписано к печати 13.12.2005

Формат 70×100/16

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 16

Тираж 400 экз. Заказ 77

Издание отпечатано в типографии

ООО «Галлея-Принт»

Москва, 5-я Кабельная, 26

Монография посвящена исследованию роли всех типов подземных вод земной коры в развитии основных геологических процессов: выветривания, литогенеза, метаморфизма, магматизма, вулканизма. Дана количественная оценка массопотоков подземных вод основных глобальных циклов их круговорота, включая гидрогеологический, литогенетический, геологический и гидротермальный. Рассмотрены механизмы, направленность и кинетика преобразования вещества горных пород при взаимодействии с подземными водами и закономерности перераспределения химических элементов в подземной гидросфере. Показано влияние антропогенных изменений подземных вод на геологическую среду.

Книга рассчитана на широкий круг геологов: гидрогеологов, геохимиков, литологов, геофизиков, инженер-геологов, геоэкологов и др.

The monograph develops the investigation of all type subsurface waters role in development the principal geological processes: weathering, lithogenesis, metamorphism, magmatism and volcanism. Quantitative estimation of subsurface waters massflows of the basic cycle their circulation: hydrogeological, lithogenetical, geological and hydrothermal is given. The mechanism, the trend and kinetic of matters rocks change at interaction with subsurface waters and peculiarity migration of chemical elements in subsurface hydrosphere is considered. The influence of subsurface waters anthropogenic change on geological environment is showed.

For wide round of geologists: hydrogeologists, geochemists, lithologists, geophysics, engineering geologists, geoecologists and all.

ISBN 5-89176-367-2



9 795891 763677 >